



**Universidade
de Aveiro
2009**

Departamento de Química

**Anabela Simões
de Carvalho**

**Preparação e caracterização de materiais porosos de
base celulose**



**Universidade
de Aveiro
2009**

Departamento de Química

**Anabela Simões
de Carvalho**

**Preparação e caracterização de materiais porosos de
base celulose**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Helena Mendes Gil, Professora Catedrática do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e do Doutor Armando Silvestre, Professor Associado com Agregação, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

*“Ora até que enfim..., perfeitamente...
Cá está ela!
(...)
Com esforço, mas era para bom fim.
Ao menos era para um fim.”*

Álvaro de Campos (Fernando Pessoa)

o júri

presidente

Doutor Carlos Pascoal Neto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Paula Cristina Nunes Ferreira Calvino
Professora Auxiliar Convidada da Universidade Católica de Viseu

Doutora Maria Helena Mendes Gil
Professora Catedrática da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos aqueles, que de uma ou outra forma, contribuíram para a chegada a *bom porto* deste trabalho.

À Prof. Dr^a Helena Gil, por ter acreditado na minha capacidade de trabalho. Agradeço que tenha aceite continuar a orientar-me, da maneira especial e rigorosa que lhe é característica. Agradeço também a disponibilidade incondicional e todos os valiosos ensinamentos, quer pessoais quer académicos.

Ao Doutor Armando Silvestre, agradeço toda a ajuda e disponibilidade que sempre demonstrou.

Aos meus colegas do grupo de *Materiais Poliméricos* (Ana, Ana Clotilde, Adelaide, Joana B., Joana G., Jorge, Nádia, Nuno, Patrícia A., Patrícia M., Paula, Susana, entre outros), que sempre se demonstraram disponíveis para me ajudar, agradeço o ambiente de companheirismo e entreajuda, que tão importante foi para terminar esta jornada. Agradeço também a paciência, preocupação e disponibilidade que sempre demonstraram.

Agradeço também a todos aqueles que, de uma ou outra forma, com a sua amizade e disponibilidade, contribuíram para a manutenção do bom humor no DEQ, dentro e fora de horas.

À Gisela e Dora, colegas e amigas de há anos na UA, agradeço disponibilidade e rapidez com que sempre me responderam.

À Andreia, Marta e Mariline, mais que colegas de casa...amigas, agradeço a atenção, carinho e paciência demonstradas nas horas intermináveis.

Aos técnicos e restantes profissionais, agradeço a competência e profissionalismo, que através do seu trabalho permitiram complementar o meu.

Aos meus pais, em especial à minha Mãe, agradeço todas as palavras, exemplos e ensinamentos que ao longo dos anos me “lapidaram” naquilo que sou.

Palavras - chave

Polímero natural, fonte renovável, derivados de celulose, diisocianatos, reticulação, ligação uretana, materiais porosos.

resumo

No decorrer deste trabalho procurou-se preparar novos materiais de base acetato ou de butirato de celulose, modificados com diisocianatos (alifático - IPDI e aromático - MDI). Foi ainda utilizada a acção da água como agente de expansão. A sua influência nas características dos materiais finais foi avaliada. Verificou-se que o tempo de reacção com o MDI é substancialmente inferior ao necessário para a completa extensão da reacção com o IPDI.

Verificou-se que adição de água ao sistema reaccional conduziu à expansão da mistura reaccional, sendo este um eficiente agente de expansão.

A modificação dos ésteres de celulose com os diisocianatos, foi verificada e confirmada através de testes de solubilidade, Análise Elementar (EA), FTIR-ATR e de RMN de ^{13}C .

Verificou-se que as modificações operadas levaram ao aumento da hidrofobia dos materiais, sendo este carácter mais acentuado quando se usa MDI. A adição de água ao sistema reaccional, leva ao decréscimo do carácter hidrofóbico do material, comparativamente ao caso em que não há adição de água.

Os materiais foram testados quanto à sua solubilidade, e verificou-se que não foram solubilizados em nenhum dos solventes usados. A sua modificação é notória no facto de não serem solúveis em acetona (usada para solubilizar o ABC e AC iniciais).

As diferenças morfológicas dos vários materiais preparados foram analisadas através de testes de porosimetria e SEM. Os materiais obtidos a partir do ABC têm uma estrutura mais aberta do que os obtidos a partir do AC. Maiores concentrações de ABC e AC levam a uma maior densidade dos materiais finais. A adição de água a qualquer dos sistemas leva à diminuição da densidade e ao aumento da sua porosidade. Nos vários materiais obtidos foi notória a irregularidade dos tamanhos apresentados pelos poros.

A avaliação das propriedades térmicas (DMTA e DSC) das amostras permitiu verificar que os materiais preparados apresentam estabilidade térmica abaixo de 200°C. Além disso, existem diferenças de comportamento dos materiais de partida e dos obtidos, e ainda diferenças entre os materiais, dependendo do diisocianato utilizado.

keywords

Natural polymer, renewable resource, cellulose derivative, diisocyanates, crosslinking, urethane link, porous materials.

abstract

The main goal of this work was the preparation of new porous materials from renewable resources. In this specific case, the materials were prepared by crosslinking ester cellulose derivatives (ABC and AC) with different diisocyanates (aliphatic - IPDI. and aromatic - MDI). We could observe that the porosity of these materials increased with the presence of water in the reactional system.

The reaction time of the ABC and AC with the MDI was faster than with the IPDI, and a low concentration of the cellulose ester increases the reactional time.

To verify the crosslinking reaction between the ABC and AC with the diisocyanate and modification of the original materials, Elemental analysis, solubility tests, FTIR-ATR and RMN ^{13}C were used.

The morphology and porosity of the prepared materials were accessed by using SEM. A detailed analysis of the materials porosity was determined by Mercury intrusion analysis.

The thermal properties of the cellulose derivatives and final materials were accessed by DSC and DMTA.

These tests allowed us to verify that the materials prepared along this work have different properties than the original ones. They are more hydrophobic, this hydrophobic character decreases when the porosity of the systems increases. They are not soluble in any of the solvents tested; fundamentally, they are not soluble in acetone, which is the ABC and AC original solvent.

The new materials prepared by modification of the ABC have a solid open structure, when compared with the jelly structure of the materials prepared with AC. The increase of the ABC and AC concentration reveals a solid final compact structure. The results obtained by porosity analysis permit to confirm this observation.

The thermal analysis permits to verify the differences between the original materials and the modified ones. These new materials present a thermal stability until around 200°C.

ABREVIATURAS

OBJECTIVO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO----- 1

1.1 – Celulose e derivados -----	1
1.2 – Reacções de ésteres de celulose com diisocianatos -----	5
1.2.1 – Isocianatos -----	5
1.2.2 – Poliuretanas -----	6
1.2.2.1 - Propriedades químicas das espumas de poliuretana e campos de aplicação -----	7
1.2.2.2 - Síntese de Poliuretanas -----	8
1.3 - Aplicação de materiais celulósicos no desenvolvimento de materiais do tipo uretana-----	10
1.4 – Uso de diisocianatos para a obtenção de materiais porosos -----	12
1.4.1 – Considerações gerais sobre materiais porosos e suas aplicações -----	12
1.4.2 – Métodos de preparação de materiais porosos -----	13
1.4.3 – Caracterização de materiais porosos -----	14
1.5 – Preparação de materiais porosos de base celulose -----	15
1.5.1 – Reacção entre ésteres de celulose e diisocianatos -----	16

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL -----23

2.1 – Preparação de materiais porosos de base celulose -----	23
2.1.1 – Reagentes e equipamento -----	23
2.1.2 – Preparação de materiais porosos de base celulose -----	24
2.1.2.1 – Secagem do solvente -----	24

2.1.2.2 – Modificação de ésteres de celulose com diisocianato alifático, com e sem água -----	24
2.1.2.3 - Modificação de ésteres de celulose com diisocianato aromático com e sem água -----	25
2.1.2.4 – Secagem dos materiais preparados -----	26
2.2 – Caracterização dos materiais porosos de base celulose -----	27
2.2.1 – Equipamento -----	27
2.2.1.1 – Avaliação da viscosidade das soluções de éster de celulose -----	27
2.2.1.2 – Teste de solubilidade dos materiais -----	28
2.2.1.3 – Determinação da capacidade de absorção de água ----	28
2.2.1.4 - Determinação da capacidade de adsorção de água ----	28
2.2.1.5 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier -----	29
2.2.1.6 – Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C -----	31
2.2.1.7 – Análise Elementar -----	29
2.2.1.8 – Microscopia electrónica de varrimento -----	30
2.2.1.9 – Porosimetria de intrusão de mercúrio -----	30
2.2.1.10 – Calorimetria Diferencial de Varrimento -----	31
2.2.1.11 – Análise térmica Dinâmico - Mecânica -----	31

CAPÍTULO 3 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS ----- 33

3.1 – Modificação dos ésteres de celulose com diisocianatos -----	33
3.2 – Caracterização dos materiais preparados -----	34
3.2.1 – Avaliação da viscosidade das soluções de ésteres de celulose --	34
3.2.2 – Testes de solubilidade dos materiais preparados -----	34
3.2.3 – Determinação da capacidade de absorção de água -----	35
3.2.4 – Determinação da capacidade de adsorção de água -----	37
3.2.5 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier -- -----	39
3.2.6 – Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C -----	56
3.2.7 – Análise Elementar -----	41
3.2.8 – Porosimetria de Intrusão de Mercúrio -----	44
3.2.9 – Microscopia Electrónica de Varrimento -----	47

3.2.10 – Calorimetria Diferencial de Varrimento -----	50
3.2.11 – Análise Térmica Dinâmico – Mecânica -----	54
CONCLUSÕES -----	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Exemplos de papiros egípcios e da planta (<i>Cyperus Papyrus</i>), da qual é extraído. (Conjunto de imagens, 2008) -----	1
Figura 1.2 - Estrutura polimérica da celulose.-----	2
Figura 1.3 - Estrutura polimérica da celulose onde estão representadas e assinaladas as ligações intra e intermoleculares entre as cadeias poliméricas (Ahrenstedt, <i>et al.</i> , 2007).- -----	3
Figura 1.4 – Exemplos de éteres de celulose comerciais (Adaptado de (Klemm, <i>et al.</i> , 2005)). -----	4
Figura 1.5 – Exemplos de ésteres de celulose comerciais (Adaptado de (Klemm, <i>et al.</i> , 2005)).-----	4
Figura1.6 - Estrutura química proposta para o Acetato butirato de celulose (ABC) e Acetato de celulose usados.-----	5
Figura 1.7 – Estruturas de ressonância possíveis para o grupo isocianato (NCO).-----	6
Figura 1.8 - Distribuição do consumo de PU por áreas de aplicação.-----	7
Figura1.9 – Reacção geral de polimerização para a formação de uma poliuretana.-----	8
Figura 1.10 – Reacção entre o grupo NCO e a água existente no meio reaccional com formação de um grupo carbâmico e posterior formação de ligação ureia através da reacção entre o NCO e o grupo NH ₂ terminal.-----	9
Figura 1.11 – Reacção de formação de grupos alofanato.-----	9
Figura 1.12 – Estruturas gerais para (a) - dímero e (b) - trímero de isocianato, obtidos através de reacção entre grupos isocianato livres.-----	9
Figura 1.13 – Tipos de poros (Leofanti, <i>et al.</i> , 1998).-----	12
Figura 1.14 - Processo de reticulação do polímero com monómeros bifuncionais para a preparação de materiais porosos, adaptado de (Pierre, <i>et al.</i> , 2002).-----	14
Figura 1.15 – Estrutura química do MDI.-----	17
Figura 1.16 – Formas isoméricas do IPDI presentes na mistura.-----	17

Figura 1.17 – Estrutura química do dibutildilaurato de estanho (DBLE).-----	18
Figura 1.18 – Reacção geral proposta para a formação da ligação uretana entre o éster de celulose (ABC ou AC) e o diisocianato (DI).-----	19
Figura 1.19 – Esquema reaccional geral para a modificação dos ésteres de celulose.--	20
Figura 1.20 – Esquema reaccional proposto para descrever a reacção que ocorre com a adição de água ao sistema reaccional.-----	22
Figura 1.21 - Esquema reaccional proposto para descrever a reacção entre os terminais amina formados e grupos isocianato livres na estrutura.-----	23
Figura 3.1 – Representação gráfica da percentagem de absorção de água nos materiais de acetato butirato de celulose modificado.-----	38
Figura 3.2 - Representação gráfica da percentagem de absorção de água nos materiais de acetato de celulose modificado.-----	39
Figura 3.3 - Representação gráfica da percentagem de absorção de água nos materiais de acetato butirato de celulose modificados.-----	40
Figura 3.4 - Representação gráfica da percentagem de adsorção de água nos materiais de acetato de celulose modificados.-----	41
Figura 3.5 – Sobreposição dos espectros de IV, referentes aos materiais de partida (AC e IPDI) e após reacção, com ou sem adição de água aos sistema.-----	43
Figura 3.6 – Espectro de RMN ¹³ C do AC MDI, com a respectiva expansão e atribuição de sinais.-----	45
Figura 3.7 – Espectro de RMN ¹³ C do AC IPDI, com a respectiva expansão e atribuição de sinais -----	46
Figura 3.8 – Imagens de SEM, a uma ampliação de 3500x, dos produtos reaccionais dos ésteres de celulose ABC e AC com MDI usando diferentes concentrações (10 e 20%) do éster de celulose.-----	53
Figura 3.9 – Comparação através de imagens de SEM a uma ampliação de 3500x, dos produtos reaccionais dos ésteres de celulose ABC e AC (a 10%), com MDI, usando, ou não água como agente de expansão.-----	54
Figura 3.10 – Comparação através de imagens de SEM a uma ampliação de 3500x, dos produtos reaccionais dos ésteres de celulose ABC e AC (a 10%), com IPDI, usando, ou não água como agente de expansão.-----	55

Figura 3.11 - Comparação através de imagens de SEM a uma ampliação de 3500x, dos produtos reacionais do éster de celulose ABC (a 20%), com os dois diisocianatos estudados.-----	56
Figura 3.12 – Termograma genérico de DSC. -----	57
Figura 3.13 – Curva de DSC simplificada. -----	57
Figura 3.14 – Sobreposição das curvas termoanalíticas referentes aos materiais de acetato butirato de celulose reticulados com os diisocianatos.-----	58
Figura 3.15 – Sobreposição das curvas termoanalíticas referentes aos materiais de acetato butirato de celulose reticulados com os diisocianatos.-----	59
Figura 3.16 – Representação gráfica da Tan δ em função da temperatura em modo de multifrequência (1, 10Hz) para os ésteres de celulose de partida.-----	61
Figura 3.17 - Representação gráfica da Tan δ em função da temperatura em modo de multifrequência (1, 10Hz) para a amostra AC_IPDI_H ₂ O preparada -----	62

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 2.1 -----	30
Equação 2.2 -----	31

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Designação do tamanho de poros definida pela IUAC (Figueiredo, et al., 1987) -----	15
Tabela 2.1 – Lista de reagentes utilizados na preparação e caracterização dos materiais-----	25
Tabela 2.2 - Lista de material/equipamento utilizado na preparação dos materiais ----	26
Tabela 2.3 - Condições reaccionais para a modificação dos éster de celulose com o diisocianato IPDI -----	27
Tabela 2.4 - Condições reaccionais para a modificação dos éster de celulose com o diisocianato MDI.-----	28
Tabela 2.5 - Lista de equipamento utilizado na análise dos materiais.-----	29
Tabela 3.1 - Valores de viscosidade/(mPas) obtidos para as soluções de éster de celulose analisadas -----	36
Tabela 3.2 - Percentagem de absorção de água calculada para os ésteres de celulose modificados.-----	38
Tabela 3.3 - Percentagem de absorção de água calculada para os vários ésteres de celulose modificados-----	40
Tabela 3.4 - Resultados obtidos por análise elementar para os derivados de celulose de partida.-----	47
Tabela 3.5 - Resultados obtidos por análise elementar para os materiais resultantes da reacção entre os ésteres de celulose (a 20%) e os diisocianatos em estudo.-----	48
Tabela 3.6 - Resultados obtidos por análise elementar para os materiais resultantes da reacção entre os ésteres de celulose (a 20%) e os diisocianatos em estudo, após adição de água.-----	49

Tabela 3.7 - Resultados obtidos por análise elementar para os materiais resultantes da reacção entre os ésteres de celulose (a 10%) e os diisocianatos em estudo. -----	49
Tabela 3.8 - Resultados obtidos, em termos de porosidade (P), densidade aparente do sólido (D), volume dos poros (VP), área total dos poros (AP) e média do diâmetro dos poros (DP) para as várias amostras preparadas com 20% de éster de celulose -----	50
Tabela 3.9 - Resultados obtidos, em termos de porosidade (P), densidade aparente do sólido (D), volume dos poros (VP), área total dos poros (AP) e média do diâmetro dos poros (DP) para as várias amostras preparadas com 10% de AC e ABC. -----	51
Tabela 3.10 - Porosidade dos materiais obtidos através da reacção de diisocianatos aromáticos com ésteres de celulose a 10% e 20%(m/m).-----	52
Tabela 3.11 - Valores tabelados para a temperatura de transição vítrea de acetato de celulose, com vários graus de derivatização (Hatakeyama, et al., 2004).-----	60

LISTA DE ABREVIATURAS

ABC – Acetato butirato de celulose

ABC IPDI – Acetato butirato de celulose modificado com Isoforone diisocianato

ABC IPDI H₂O – Acetato butirato de celulose modificado com Isoforone diisocianato e água

ABC MDI – Acetato butirato de celulose modificado com 4,4'-difenilmetileno diisocianato

ABC MDI H₂O – Acetato butirato de celulose modificado com 4,4'-difenilmetileno diisocianato e água

AC – Acetato de celulose

AC IPDI – Acetato de celulose modificado com Isoforone diisocianato

AC IPDI H₂O – Acetato de celulose modificado com Isoforone diisocianato e água

AC MDI – Acetato de celulose modificado com 4,4'-difenilmetileno diisocianato

AC MDI H₂O – Acetato de celulose modificado com 4,4'-difenilmetileno diisocianato e água

D – Densidade aparente do sólido

D_p – Área total de poros

DBLE – Dibutildilaurato de estanho

DI – Diisocianato

DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

EA – Análise Elementar

f - funcionalidade (nº de grupos funcionais presentes disponíveis para reagir)

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IPDI – 5-isocianato-1-(metilisocianato) de 1,3,3'-trimetilciclo hexano ou Isoforone diisocianato

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MDI – 4,4'-difenilmetileno diisocianato

OH – Grupo hidroxilo livre

OH/DI – Razão de grupos hidroxilo e diisocianato no meio reaccional

P – Porosidade

ppm – partes por milhão

PU – Poliuretana(s)

RMN ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento

T – Temperatura /(°C)

T_g – Temperatura de transição vítrea

UV-Visível – Espectrometria de Ultravioleta Visível

V_p – Volume de poros

δ – Desvio químico

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Celulose e derivados

Considerando que no decorrer deste trabalho vão ser usados ésteres derivados de celulose, far-se-á, seguidamente uma breve abordagem a estes polissacarídeos.

A celulose tem sido usada, desde a antiguidade, quer na forma de madeira, quer na forma de algodão, para a obtenção de energia, como suporte para a escrita, na construção civil, a cosmética, a têxtil, entre outras. Os egípcios usaram o *papiro*, extraído de uma planta existente nas margens do Nilo (*Cyperus Papyrus*), como suporte de escrita e para outros registos (Figura 1.1). (Klemm *et al.*, 2005)



Figura 1.1 – Exemplos de papiros egípcios e da planta (*Cyperus Papyrus*), da qual é extraído (Conjunto de imagens, 2008)

Já em 1838 o químico francês Anselme Payen, isolou uma fibra resistente, de vários tecidos de plantas, após tratamento destes com ácidos e amónia, seguida de extracção com água, álcool e éter, tendo determinado a sua fórmula molecular por análise elementar, tendo encontrado a fórmula $C_6H_{10}O_5$. O termo “celulose” surgiu pela primeira vez em 1839, na apresentação de um trabalho de Payen à Academia Francesa. A elucidação da estrutura polimérica da celulose surgiu quase 80 anos mais tarde, por Hermann Staudinger em 1929. Este, com base na acetilação/desacetilação da celulose, conseguiu reconhecer a sua estrutura como um agregado de unidades de D-Glucose,

estando estas unidades ligadas entre si de forma covalente, formando cadeias de elevado peso molecular. Este trabalho mereceu-lhe a atribuição do Prémio Nobel da Química, em 1953 (Kontturi, *et al.*, 2006; Hatakeyama, *et al.*, 2004; Hoenich, *et al.*, 2006)

A celulose é o polímero natural mais abundante. Constitui maioritariamente a parte fibrosa das plantas, conferindo-lhes rigidez. É constituída por unidade de glucose, ligadas entre si através de ligações glicosídicas $\beta(1-4)$, formando uma cadeia linear. A conformação mais estável das ligações glicosídicas referidas, envolve rotações de 180° de unidades alternadas na estrutura (Figura 1.2). Desta forma, a unidade estrutural deste polímero natural é o dímero celobiose. (Carey, *et al.*, 2000; Klemm, *et al.*, 2005)

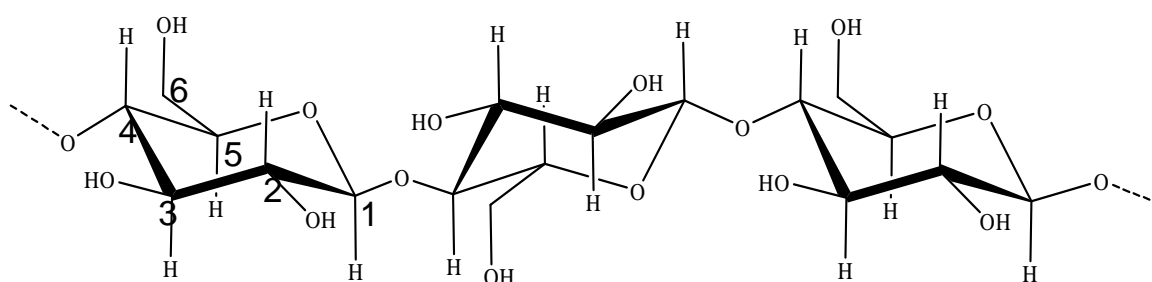


Figura 1.2 – Estrutura polimérica da celulose com a respectiva numeração no anel glucopiranosídico.

A sobreposição das cadeias de celulose e a presença de vários grupos hidroxilo em cada unidade monomérica, permite a formação de pontes de hidrogénio intra e intermoleculares nas cadeias (Figura 1.3). São estas ligações que conferem a este polímero a sua elevada rigidez, estabilidade e dificuldade em solubilizar em solventes comuns e não permitindo que este polímero funda sem que se degrade termicamente (Ahrenstedt, *et al.*, 2007; Kontturi, *et al.*, 2006; Hatakeyama, *et al.*, 2004).

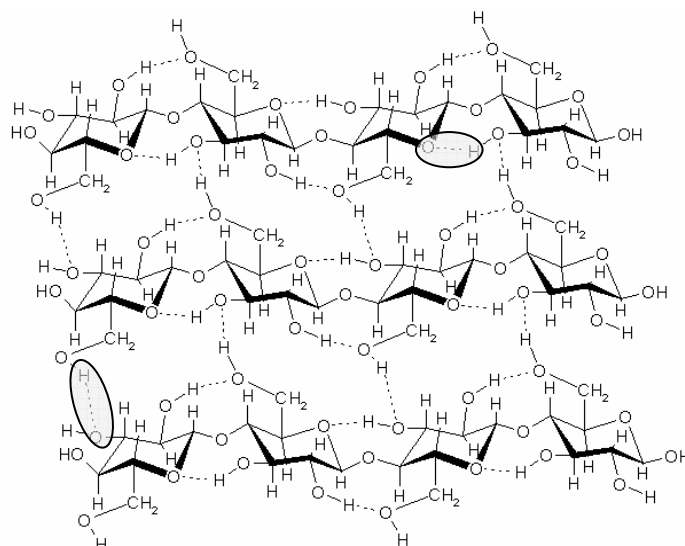


Figura 1.3 – Estrutura polimérica da celulose onde estão representadas e assinaladas as ligações intra e intermoleculares entre as cadeias poliméricas (Ahrenstedt, *et al.*, 2007).

Dada a sua abundância na natureza, carácter renovável e virtualmente inesgotável, o facto de apresentar baixo custo, baixa densidade, ser hidrofílica, biocompatível e biodegradável, ter um processamento relativamente fácil (numa razão quantidade/custo) e apresentar uma estrutura polimérica multifuncional (com grande quantidade de grupos reactivos que permitem um leque variado de modificações possíveis), a celulose e seus derivados são muito aplicados em áreas tão distintas como o papel, a construção civil, a cosmética, a têxtil, entre outras (Samir, *et al.*, 2006).

O principal problema relacionado com a transformação e aplicação diversificada da celulose reside na sua falta de solubilidade nos solventes mais comuns. Uma das soluções encontradas para ultrapassar esta dificuldade reside na modificação da sua estrutura polimérica, derivatizando, parcial ou totalmente, os grupos hidroxilo presentes na estrutura (Klemm, *et al.*, 2005; Samir, *et al.*, 2006).

Teoricamente, e de uma maneira geral, as reacções químicas conhecidas na química reaccional de moléculas comuns contendo grupos hidroxilo primários e secundários, podem ser aplicadas à celulose.

O grau de substituição que os derivados de celulose apresentam (entre 1 e 3), é um factor de enorme importância, assim como a possibilidade de formação de ligações intra e intermoleculares de hidrogénio com as moléculas de água. Todos estes factores influenciam as suas propriedades finais.

A modificação da celulose, pode ocorrer nos grupos OH, havendo três possibilidades, correspondentes aos três grupos hidroxilo existentes por cada molécula de

D - Glucose da cadeia (C_2 , C_3 e C_6) (assinalados na Figura 1.2). A função álcool primário (C_6) é substituída à partida de forma preferencial, enquanto que a função álcool secundário (C_2 e C_3) é substituído de forma aleatória (Hatakeyama, *et al.*, 2004).

Nas figuras seguintes (Figura 1.4 e Figura 1.5) podem observar-se alguns exemplos de modificação de celulose, para a obtenção de éteres e ésteres de celulose (Klemm, *et al.*, 2005; Seoud, *et al.*, 2005; Heinze, *et al.*, 2006).

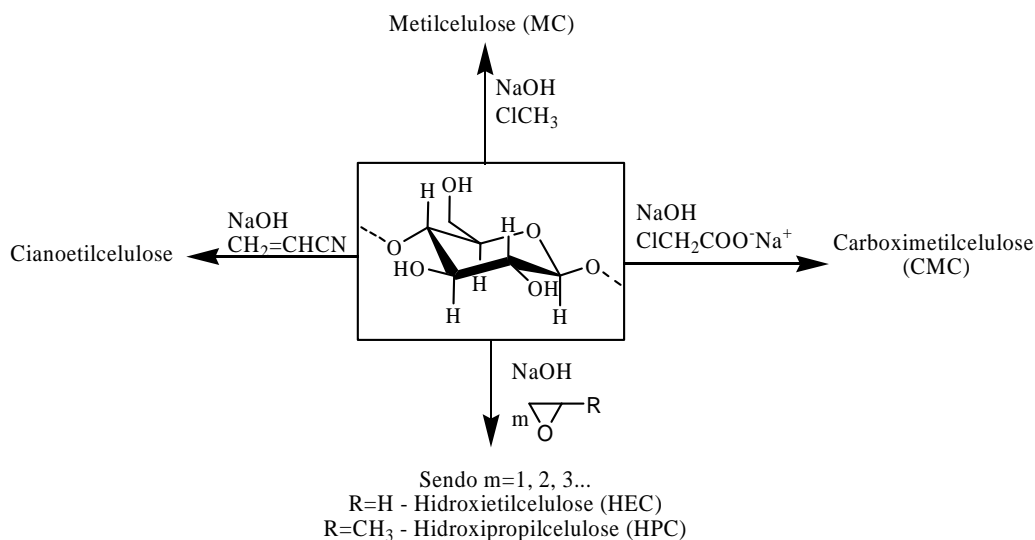


Figura 1.4 – Exemplos de éteres de celulose comerciais (Adaptado de (Klemm, *et al.*, 2005)).

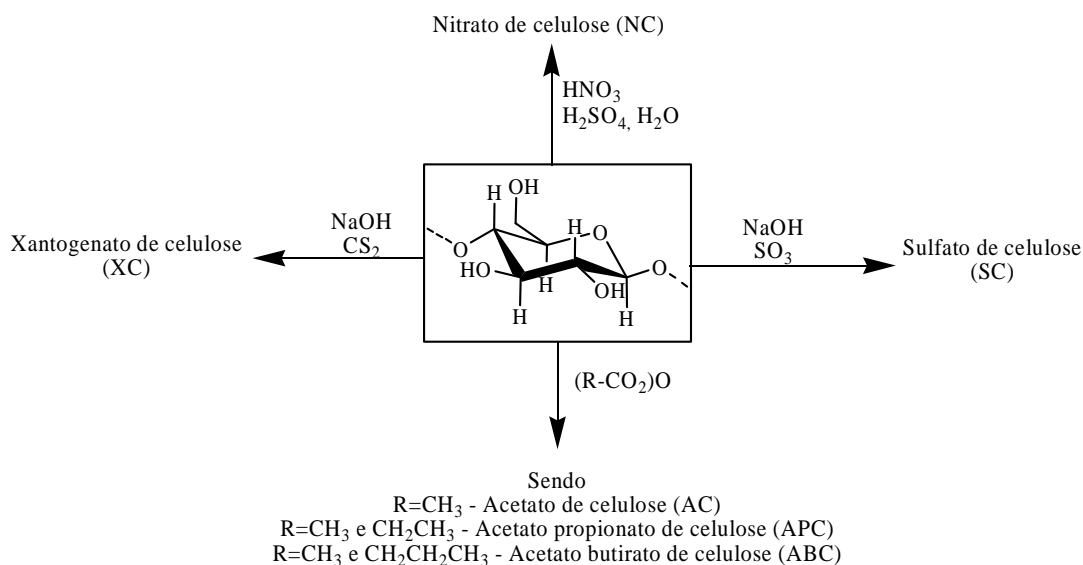


Figura 1.5 – Exemplos de ésteres de celulose comerciais (Adaptado de (Klemm, *et al.*, 2005)).

Na Figura 1. 6 são apresentadas as estruturas químicas dos ésteres de celulose (acetato e acetato butirato de celulose) utilizados neste trabalho.

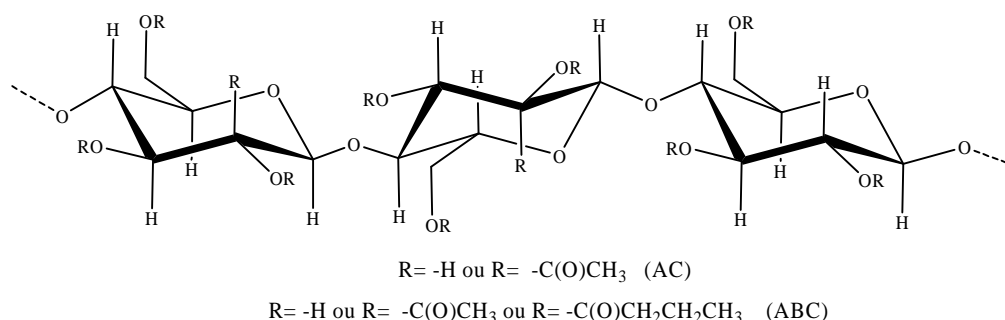


Figura 1. 6 - Estrutura química proposta para o Acetato butirato de celulose (ABC) e Acetato de celulose usados.

Estes ésteres de celulose, apresentam-se como alternativas viáveis de aplicação da celulose nas mais variadas áreas (embalagem, filmes, membranas para a cosmética, biotecnologia e alimentação entre outros) (Klemm, *et al.*, 2005).

Desde o início do século XX, estes ésteres de celulose têm sido aplicados em revestimentos e em materiais plásticos (Seoud, *et al.*, 2005).

Durante a 1ª Guerra Mundial surgiu o acetato de celulose, que foi usado para o revestimento das asas dos aviões, sendo depois usado em aplicações variadas, tais como objectos moldados, filmes e placas. O acetato butirato de celulose, surgiu depois, como um derivado alternativo da celulose, que apresentava propriedades que poderiam ser benéficas na produção de materiais específicos, tais como partículas para libertação controlada, filmes e membranas (Edgar, *et al.*, 2001; Seoud, *et al.*, 2005).

1.2 – Reacção de ésteres de celulose com diisocianatos

1.2.1 – Isocianatos

A estrutura química do grupo isocianato permite a existência de estruturas de ressonância (Figura 1.7). Esta apresenta uma densidade electrónica menor no átomo de carbono, intermédia no átomo de azoto e maior no átomo de oxigénio. Desta forma o

átomo de carbono pode sofrer ataque nucleofílico por parte de grupos com elevada densidade electrónica (Carey, *et al.*, 2000).

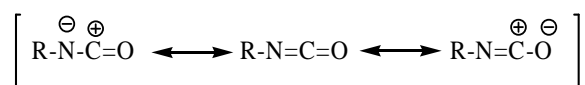


Figura 1.7 – Estruturas de ressonância possíveis para o grupo isocianato (NCO).

A estrutura da cadeia à qual está ligado o grupo isocianato influencia a reactividade deste. Desta forma, grupos aceptadores de electrões ligados ao grupo NCO aumentam a reactividade destes compostos, enquanto que grupos sacadores de electrões, diminuem a reactividade dos mesmos. Assim, os isocianatos aromáticos serão mais reactivos que os alifáticos. A existência de impedimento a nível estereoquímico na estrutura quer do isocianato, quer do poliól diminui também a reactividade destes (Bordado, *et al.*, 2004; Calvinho, 2007; Vilar, 2002).

A velocidade relativa das reacções típicas dos isocianatos com compostos que têm grupos nucleofílicos, varia consoante o tipo de grupo em causa, podendo dizer-se que a reacção de isocianatos com grupos amina é muito mais rápida do que com grupos hidroxilo. Sendo que os grupos hidroxilos primários apresentam maior reactividade do que os secundários (Vilar, 2002).

1.2.2 – Poliuretanas

Presentemente, as poliuretanas são materiais poliméricos com numerosas aplicações.

Apesar de a reactividade entre isocianatos e compostos contendo grupos hidroxilo ser conhecida desde o século XIX, a indústria de poliuretanas evoluiu substancialmente a partir de 1937, com o trabalho de *Otto Bayer* e os seus colaboradores na I. G. Farbenindustrie, com a reacção de produção de polímeros do tipo uretana através da poliadicação entre diisocianatos e dióis (Correia, 2007).

Desde o trabalho de Otto, as áreas de aplicação deste tipo de polímeros têm sido alvo de grande crescimento, pela diversidade de precursores ou intermediários que é possível utilizar, e consequentemente pela variedade de propriedades finais que é possível encontrar nestes materiais (Figura 1.8) (Bordado, *et al.*, 2004; Calvinho, 2007).

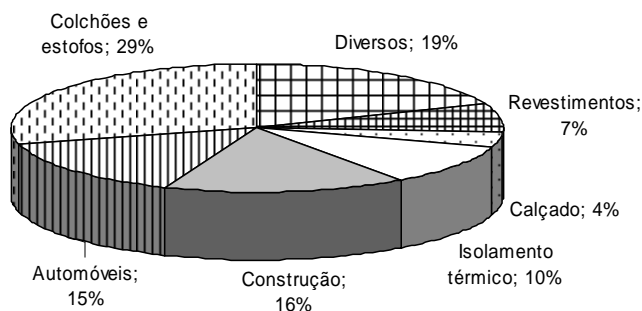


Figura 1.8 - Distribuição do consumo de PU por áreas de aplicação (Calvinho, 2007).

Os polímeros do tipo PU são caracterizados pela presença do grupo funcional uretana ($R-NH-CO-O-R'$), podendo, na sua estrutura global, apresentar também outro tipo de grupos funcionais (tais como os grupos éter, éster, alofanato, ureia, etc.) (Bordado, *et al.*, 2004; Calvinho, 2007; Vilar, 2002).

1.2.2.1 – Síntese de Poliuretanas

De uma forma geral, as poliuretanas resultam da reacção de adição entre um derivado hidroxilado (diól ou poliól) e um isocianato (diisocianato ou poliisocianato) (Figura1.9). Nesta reacção não há libertação de pequenas moléculas (como por exemplo H_2O , CO_2), podendo este tipo de reacção não ser considerada uma *reacção de condensação* mas sim uma reacção de adição gradual.

As reacções entre os diisocianatos e dióis ocorrem maioritariamente através de adição nucleofílica à dupla ligação $C=N$ do isocianato, em que o centro nucleófilo ataca o carbono electrofílico e o átomo de hidrogénio é adicionado ao azoto (Figura1.9).

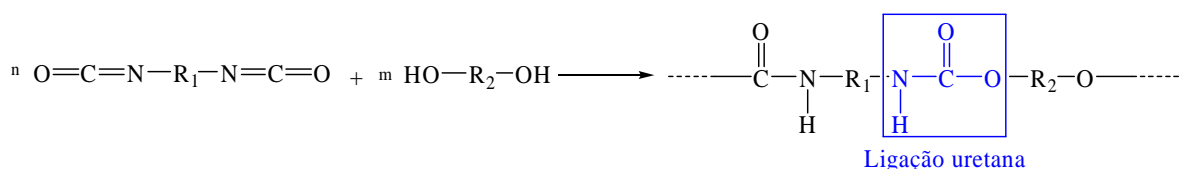


Figura1.9 – Reacção geral de polimerização para a formação de uma poliuretana.

Se no meio existirem grupos isocianato e água, ocorrerá paralelamente reacção entre estes grupos, formando-se um ácido carbâmico terminal instável, que posteriormente se decompõe. Esta decomposição leva à formação de um grupo amínico terminal no polímero e à libertação de CO_2 (g), levando ao aumento da porosidade do material, e à formação de espumas. O grupo terminal amínico pode ainda reagir com os grupos

isocianato disponíveis formando grupos ureia (Figura 1.10). A adição de água ao sistema reaccional poderá ser feito de forma intencional, garantindo que o produto final apresenta propriedades intrínsecas conferidas pela presença de grupos ureia na estrutura.

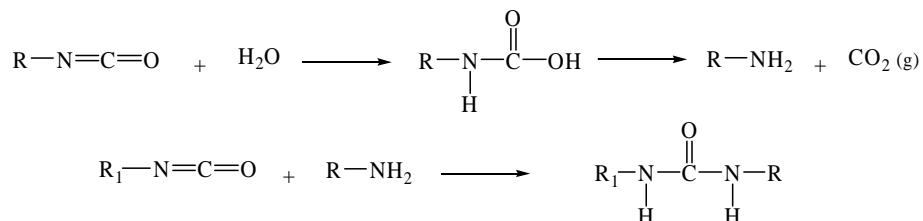


Figura 1.10 – Reacção entre o grupo NCO e a água existente no meio reaccional com formação de um grupo carbâmico e posterior formação de ligação ureia através da reacção entre o NCO e o grupo NH₂ terminal.

A reacção entre o diól e o diisocianato deverá ocorrer a temperaturas inferiores a 100°C, de forma a evitar a reacção entre os grupos uretana e os isocianato livres, e consequente formação de ligações alofanato (Figura 1.11).

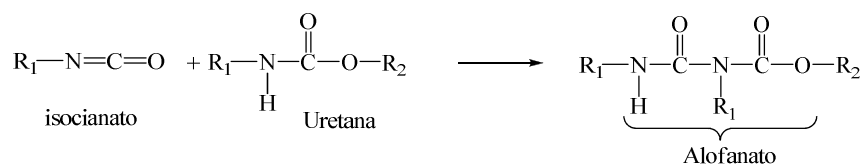


Figura 1.11 – Reacção de formação de grupos alofanato.

Em situações especiais de pressão e temperaturas elevadas, podem também ocorrer reacções de dimerização e trimerização de isocianatos (Figura 1.12). No caso dos dímeros, estes podem reagir com grupos álcool e formar ligações alofanato ou com grupos amina e formar ligações biureto. No caso das trimerizações, forma-se um anel isocianurato, que pode contribuir desta forma para o grau de ramificação da poliuretana final.

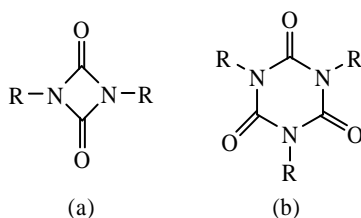


Figura 1.12 – Estruturas gerais para (a) - dímero e (b) - trímero de isocianato, obtidos através de reacção entre grupos isocianato livres.

Como já foi dito anteriormente, neste trabalho, procurou-se derivatizar compostos celulósicos (ABC e AC) com diisocianatos. O ABC usado apresenta cerca de 51,5% dos grupos hidroxilo substituídos e o AC apresenta cerca de 39,8% dos grupos hidroxilo substituídos. Desta forma, apresentam em média, por cada unidade monomérica de D-glucose da cadeia polimérica, pelo menos um grupo hidroxilo não derivatizado, podendo estes reagir com um dos grupos isocianato do diisocianato. Devido ao impedimento estereoquímico existente, devido à extensão das cadeias poliméricas e do volume dos reagentes, o trabalho foi programado, considerando que apenas um grupo hidroxilo não derivatizado, de cada molécula de D-glucose é que iria sofrer reacção.

Para que a reacção ocorra entre os grupos isocianato e os grupos hidroxilo disponíveis é necessário adicionar um catalisador a reacção de forma a acelerá-la. As propriedades finais das PU dependem do tipo de ligação que se formam (uretana, ureia, alofanato, biureto, etc) e das ligações existentes na própria cadeia (Vilar, 2002). Neste sentido, é necessário escolher, de entre os possíveis catalisadores, o adequado para favorecer a reacção pretendida. Neste trabalho pretende-se que a reacção favorecida seja a de formação da ligação uretana, isto é, que o catalisador apresente selectividade para a reacção entre o grupo isocianato e o grupo hidroxilo, sendo as outras possíveis reacções paralelas, mais lentas. Verificou-se que, para a catálise da reacção entre os grupos diisocianato-hidroxilo (DI/OH), podem ser usados catalisadores amínicos e organometálicos, sendo necessário recorrer à literatura para encontrar, de entre o grupo do tipo de catalisadores possíveis, o mais indicado.

1.2.2.2 – Propriedades químicas das espumas de poliuretanas e campos de aplicação

As formulações para materiais de poliuretana têm sido desenvolvidas e comercializadas desde 1940. Ao longo dos anos, tem vindo a ocupar um lugar cada vez mais destacado numa série de áreas (Figura 1.8). São aplicadas em calçado (solas para sapatos), indústria mecânica, construção civil (painéis de separação e de isolamento), revestimentos e tintas, adesivos, ligantes, selantes e impermeabilizantes, isolantes rígidos, isolamento térmico e acústico, fibras elásticas (colchões e estofos), espumas semi-flexíveis e semi-rígidas para a indústria automóvel (descanso de braços, painéis e pára-choques) e instrumentos médicos (Bordado, *et al.*, 2004; Calvino, 2007; Chang, *et al.*, 2001; Hu, *et al.*, 2002; Vilar, 2002).

Esta variedade de aplicações encontra-se aliada à versatilidade e variabilidade de propriedades que é possível conferir a estes materiais, dependendo do tipo de reagentes de partida utilizados. Estas podem apresentar uma estrutura segmentada, composta por segmentos ou blocos rígidos e flexíveis, sendo que, o balanço entre estas fracções é que determinam em última aproximação, as propriedades do material final (Culin, *et al.*, 2004).

Ao longo deste trabalho, foram preparadas poliuretanas rígidas. Este tipo de apresentam-se como um dos materiais mais importantes na área dos materiais para isolamento e reforço, usados na construção civil e no isolamento de aparelhos, sendo a sua aplicação muito importante na indústria dos frigoríficos e refrigeração. A sua maioria é preparada a partir de pré-polímero de base 4,4'-difenilmetilenodiisocianato (MDI) com os mais diversos derivados hidroxilados (Hu, *et al.*, 2002).

Materiais de base poliuretana, contendo ou não biomassa, podem ser uma mais valia em diversas áreas, nomeadamente áreas onde seja interesse a manipulação do carácter viscoelástico do material final. Foram reportados desenvolvimentos na incorporação de óleos vegetais, óleo de soja e várias percentagens em adição à fracção de poliól, que levou à diminuição da capacidade de absorção de água e aumento da temperatura de transição vítrea dos materiais finais (Chang, *et al.*, 2001).

1.3 – Aplicação de materiais celulósicos no desenvolvimento de materiais do tipo poliuretana

As propriedades elastoméricas da poliuretanas dependem da sua estrutura química e morfologia. As espumas de poliuretana são preparadas através da reacção entre poliésteres polióis e poliisocianatos, na presença de um catalisador, de um surfactante, de agentes de expansão e outros aditivos de interesse (Hu, *et al.*, 1997).

Esse tipo de materiais apresentam uma heterofase constituída pela fracção do poliól e pelo derivado isocianato, que pode funcionar como agente reticulante ou com segmento na cadeia polimérica (Desai, *et al.*, 2000). Nos últimos anos tem havido um interesse crescente por utilizar matérias-primas derivadas de recursos renováveis em substituição dos derivados petroquímicos, pela sua natureza renovável e fácil acesso (Franco, *et al.*, 2001).

Considerando a variedade de polímeros naturais, nomeadamente polissacarídeos (celulose e derivados, amido), fontes naturais de materiais poli-hidroxilados, interessa conhecer as suas limitações e mais valias, de forma a aplicá-los da forma mais adequada na produção de materiais do tipo poliuretana. Desta forma, é possível jogar com a razão grupos hidroxilo:grupos isocianato e obter materiais com menor ou maior grau de reticulação.

Foram já preparados compósitos de poliuretana de base polissacarídeo, utilizando amido (Barikani, *et al.*, 2007), casca de arroz (Rozman, *et al.*, 2003), e celulose (Banik, *et al.*, 2009), tendo-se verificado que a incorporação deste tipo de compostos aumentou a temperatura de transição vítrea, a resistência à tracção e o módulo de Young dos materiais finais, comparativamente aos materiais que não contém este tipo de derivados de fonte renovável (Chang, *et al.*, 2001).

Na literatura é possível também encontrar referência à produção de poliuretanas a partir de óleos naturais em substituição dos polióis, como é o caso do uso do óleo de rícino, (Calvinho, 2007), da colofónia (rosin), do óleo de Colza (Hu, *et al.*, 2002 e Stirna, *et al.*, 2006), do óleo de soja (Zhang, *et al.*, 2007 e Husic, *et al.*, 2005) ou de girassol (Ferrer, *et al.*, 2008). Verifica-se em todos os casos, que estes materiais actuam como segmentos rígidos na estrutura polimérica da poliuretana (Desai, *et al.*, 2000).

Banik e seus colaboradores (Banik, *et al.*, 2009), estudaram poliuretanas compósitos de base óleo de soja e materiais celulósicos, verificando que a presença dos materiais celulósicos como reforço na estrutura, influencia significativamente a densidade dos compósitos que daí resultam. O aumento da funcionalidade disponível para reagir do derivado hidroxilado (quer através do aumento da percentagem de derivado, quer através do aumento do número de grupos disponíveis por unidade de derivado), leva ao incremento da velocidade da reacção com os grupos isocianato disponíveis. Desta forma, aumenta-se o grau de reticulação, e consequentemente o aumento da densidade do material final relativamente ao material não reforçado com os materiais celulósicos (Banik, *et al.*, 2009).

1.4 – Uso de diisocianatos para a obtenção de materiais porosos

1.4.1 – Considerações gerais sobre materiais porosos e suas aplicações

Os materiais porosos, apresentam por norma, estruturas internas complexas constituídas por redes tridimensionais. Os poros, na estrutura sólida, podem ser devidos a vários factores, tais como o arranjo espacial dos componentes sólidos do material, formando espaços livres (poros) na estrutura, a eliminação ou remoção de constituintes voláteis da mistura reaccional, produzindo nesta, cavidades. A dissolução selectiva de algum dos componentes pode também formar poros na estrutura. Realçando-se a adição de componentes que promovem a expansão ou o rearranjo da fracção sólida formando poros (Leofanti, *et al.*, 1998).

Na Figura 1.13 encontra-se um esquema dos tipos de poros que podem ser encontrados nas estruturas sólidas, podendo estes apresentar uma forma regular. No entanto são mais comuns os casos em que a forma dos poros é irregular, podendo encontrar-se poros de diversos tamanhos num mesmo sólido. Cada poro pode encontrar-se isolado dos restantes ou interconectado, formando uma rede de canais interligados. (Gregg, *et al.*, 1991 e Leofanti, *et al.*, 1998).

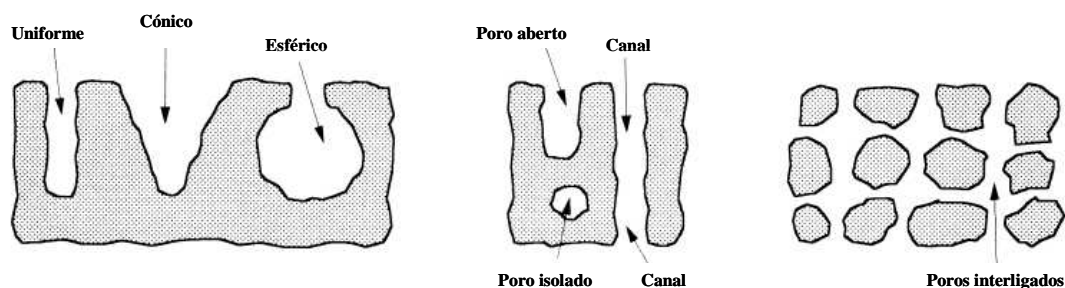


Figura 1.13 – Tipos de poros (Leofanti, *et al.*, 1998).

Tem surgido um interesse crescente na preparação de materiais porosos, quer eles apresentem uma estrutura ordenada ou não (Chen, *et al.*, 2002, Husing, *et al.*, 1998; Anderson, *et al.*, 2000; Dorcheh, *et al.*, 2008).

Por exemplo, a introdução de bolhas gasosas nas soluções poliméricas, antes da sua solidificação, permite a formação de polímeros de baixa densidade, espumas. Estes materiais, leves e funcionais, têm sido aplicados numa série de funções, pois já é antigo o uso de material esponjosos, quer sejam eles de origem natural quer sintética (Chen, *et al.*,

2002). A vantagem da associação entre materiais porosos e recursos renováveis, tais como a celulose e seus derivados, poderá residir no facto de este tipo de associação, permitir a preparação de materiais porosos com baixa densidade, fortes e resistentes a nível mecânico e com elevada estabilidade estrutural e ductilidade (Hoepfner, *et al.*, 2008 e Fisher, *et al.*, 2006).

As aplicações dos materiais porosos vão desde áreas como a electrónica, catálise, separação e filtração, fotónica, para a engenharia de tecidos, regeneração de tecidos, substitutos ósseos ou de órgãos. (Hoa, *et al.*, 2006; Barton, *et al.*, 1999 ;Davis, *et al.*, 2002 ; Fajula, *et al.*, 2005 ; Wei, *et al.*, 2008 ; Rezwan, *et al.*, 2006; Muschler, *et al.*, 2004). Estes materiais com estrutura porosa podem ser também utilizados como suporte para catalisadores (Pinto, *et al.*, 2004), em sistemas de libertação controlada de compostos activos, para sistemas biológicos (Sher, *et al.*, 2007 e Adebajo, *et al.*, 2003).

Como evidenciado anteriormente (Figura 1.10), os grupos isocianato têm a particularidade de reagir com água formando um ácido carbâmico instável, que se decompõe, libertando CO₂ gasoso, que ao ser libertado leva à expansão da estrutura e formação de poros (Bordado, *et al.*, 2002). Esta particularidade tem sido usada na preparação de poliuretanas expandidas, através do uso de um solvente amigo do ambiente (Zatorski, *et al.*, 2008), apresentando grande interesse quando se tratam de aplicações em grande escala (Lee, *et al.*, 2005 e Sivak, *et al.*, 2008).

1.4.2 – Métodos de preparação de materiais porosos

Para a preparação de materiais porosos existem várias metodologias salientando-se, entre outras, o método *sol-gel* (Dorcheh, *et al.*, 2008), a reticulação de polímeros com compostos bifuncionais (Bai, *et al.*, 2006), a complexação (Barton, *et al.*, 1999), a calcinação (Tan, *et al.*, 2001). A dissolução ou lixiviação selectiva de componentes do material, que com a sua saída promovem a formação de poros, é também usada, especialmente na preparação de estruturas porosas regulares (Hou, *et al.*, 2003).

Apesar das várias metodologias possíveis para a preparação deste tipo de materiais, o trabalho aqui apresentado centra os seus princípios fundamentais no processo de reticulação de polímeros com compostos bifuncionais. A reacção decorre em ambiente homogéneo, em que o polímero éster de celulose é dissolvido na percentagem mássica

pretendida em acetona. À solução de polímero é adicionado o diisocianato e o catalisador, sendo que esta adição é feita em atmosfera inerte (azoto). Ao longo da reacção, as cadeias de polímero vão sendo reticuladas formando-se uma rede tridimensional, constituída pelas cadeias de polímero interligado com o diisocianato (Tan, *et al.*, 2001). Esta rede, após a reacção estar completa torna-se sólida (Figura 1.14) (Pierre, *et al.*, 2002).

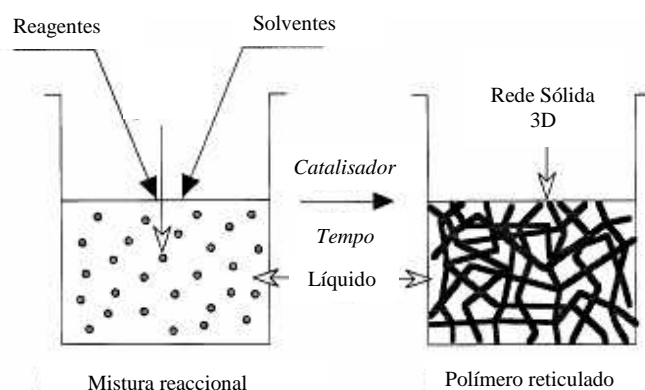


Figura 1.14 - Processo de reticulação do polímero com monómeros bifuncionais para a preparação de materiais porosos, adaptado de (Pierre, *et al.*, 2002).

Em seguida, interessa secar de alguma forma o sólido obtido, mantendo inalterada a estrutura porosa interna formada. Esta secagem pode ser feita recorrendo à evaporação de solvente, secagem supercrítica, secagem a temperatura ambiente, liofilização, entre outros (Hou, *et al.*, 2003; Rezwan, *et al.*, 2006; Fajula, *et al.*, 2005).

Especificamente, na preparação de materiais porosos do tipo poliuretana, a estrutura porosa é normalmente obtida através do uso de agentes de expansão durante o processo de produção destas (Bordado, *et al.*, 2002 e Lee, *et al.*, 2005).

1.4.3 – Caracterização de materiais porosos

Os materiais sólidos porosos podem ser de vários tipos, sendo classificados de acordo com as suas propriedades texturais de porosidade e morfologia. Desta forma, interessa conhecer as características intrínsecas dos materiais em causa, sendo este conhecimento importante para a sua posterior aplicação nos mais diversos campos (Shirtcliffe, *et al.*, 2005).

A base da classificação dos poros em função do tamanho destes, foi proposta inicialmente por Dubinin, tendo sido posteriormente aceite pelo organismo regulador da nomenclatura e classificação de sistemas químicos, a IUPAC. Os materiais porosos são geralmente classificados em três grupos, de acordo com a sua largura de poro. Esta classificação é apresentada na Tabela 1.1 (Gregg, *et al.*, 1999 e Figueiredo, *et al.*, 1987).

Tabela 1.1 – Designação dos tamanhos de poros definida pela IUPAC (Figueiredo, *et al.*, 1987).

Designação	Tamanho de poro
<i>Macroporos</i>	$>50nm$
<i>Mesoporos</i>	$2-50nm$
Microporos	$<2nm$

Os parâmetros de determinação do tamanho de poro, são normalmente obtidos a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção física de vapor de azoto ou de mercúrio. Esta isotérmica de adsorção de uma substância sobre um adsorvente, é a função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida pelo material em equilíbrio com a sua pressão ou concentração em fase gasosa (Figueiredo, *et al.*, 1987 e Leofanti, *et al.*, 1998).

1.5 – Preparação de materiais porosos de base celulose

A preparação dos materiais apresentados neste trabalho, foi baseada no que se encontra na literatura sobre reacções entre ésteres derivados de celulose e diisocianatos, formando sistemas unidos através de ligações uretana.

Tan e seus colaboradores (Tan, *et al.*, 2001) prepararam materiais de acetato de celulose e a de acetato butirato de celulose, reticulados com um diisocianato aromático monomérico, o 2,4-tolueno diisocianato (TDI). Estes materiais apresentam propriedades mecânicas interessantes, nomeadamente uma elevada resistência ao impacto ($0,85 \pm 0,08 Nm$), quando comparados com materiais porosos do tipo sílica (imensurável) ou resorcinol-formaldeído (RF) ($0,08 \pm 0,009 Nm$). Estes autores verificaram que, os novos materiais preparados a partir dos ésteres de celulose, eram extremamente duros e de difícil fragmentação, podendo ter aplicação em revestimentos especiais, isolamento térmico e

sonoro, em casos em que os materiais necessitem de apresentar elevada resistência (Tan, *et al.*, 2001).

Fischer e seus colaboradores (Fischer, *et al.*, 2006), baseando-se no trabalho de Tan, preparou materiais porosos celulósicos, utilizando também acetato de celulose, mas fazendo-o reagir com um poliisocianato aromático, o poli(metileno-difenildiisocianato) (PMDI). Este material, considerado pelo autor como reticulado, apresenta-se como promissor em aplicações de isolamento térmico. Este material celulósico, além de ser derivado de um recurso renovável, apresenta também valores mais baixos de condutividade térmica ($< 0,030 \text{ W/m K}$), do que as poliuretanas usadas actualmente em isolamento térmico (Fischer, *et al.*, 2006).

Além da preparação, de raiz, de poliuretanas de base celulósica, existe também referência na literatura, a materiais compósitos de poliuretanas com celulose e derivados (Rivera-Armenta, 2004). A incorporação de material celulósico é feita com o intuito de conferir maior integração ambiental (aumento da biodegradabilidade e minimização da contaminação) relativamente aos materiais de base poliuretana de origem. No cumprimento deste objectivo, Rivera-Armenta e seus colaboradores preparam de forma eficaz, poliuretanas através da reacção entre um poliéter poliól, o TDI e uma série de derivados de celulose, que constituíam cerca de 10% da percentagem total de poliól. Os materiais assim obtidos apresentam uma maior capacidade de dissipação energética (Rivera-Armenta, *et al.*, 2004).

1.5.1 – Reacção entre ésteres de celulose e diisocianatos

O trabalho que seguidamente será apresentado e discutido, tem como base os trabalhos de Tan *et al.*, Fischer *et al.*, e Rivera-Armenta *et al.*

Seguidamente, são apresentadas as estruturas químicas dos dois diisocianatos usados no desenrolar deste trabalho: o MDI (um diisocianato aromático) e o IPDI (um diisocianato alifático cíclico).

O MDI, representado na Figura 1.15, é uma molécula simétrica, que apresenta os seus grupos isocianato substituintes posicionados em anéis diferentes da molécula, que não apresenta diferenças na reactividade desses mesmos grupos.

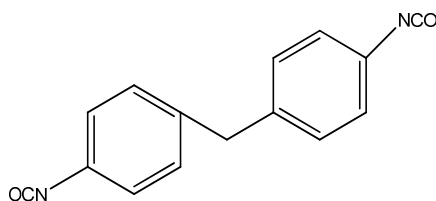


Figura 1.15 – Estrutura química do MDI.

O IPDI é uma molécula assimétrica, ciclo alifática, que é comercializada como uma mistura de isómeros (25/75 *cis/trans*). Dado que se trata de uma mistura, considera-se que este reagente apresenta quatro grupos NCO diferentes: dois primários (estereoquimicamente mais impedidos) e dois secundários, como se encontra representado na Figura 1.16.

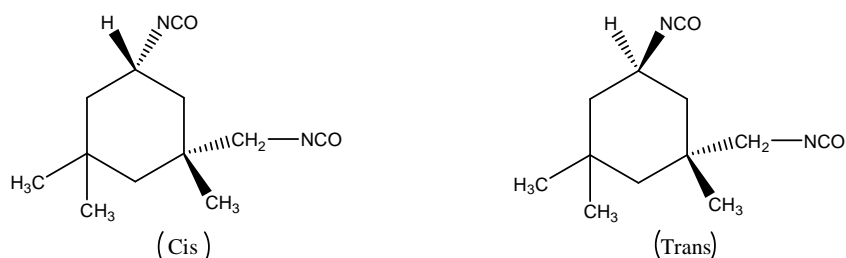


Figura 1.16 – Formas isoméricas do IPDI presentes na mistura.

De uma forma geral, pode ordenar-se os diisocianatos acima referidos, por ordem decrescente de reactividade da seguinte forma:



O catalisador utilizado neste trabalho foi um composto organometálico, o dibutildilaurato de estanho (DBLE) (Figura 1.17).

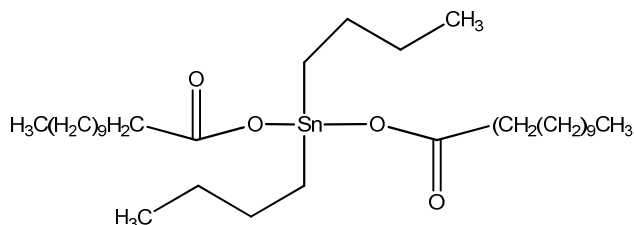


Figura 1.17 – Estrutura química do dibutildilaurato de estanho (DBLE).

Os procedimentos envolvendo diisocianatos e ésteres de celulose, utilizados neste trabalho, retratam reacções de reticulação desses mesmos ésteres com o diisocianato usando um catalisador para acelerar o tempo de reacção.

Para que a mistura dos componentes da mistura seja eficiente é necessário dissolver o derivado de celulose num solvente apropriado numa concentração de 6-30%, que no caso do ABC e AC foi a acetona (Tan, *et al.*, 2001). O catalisador deverá ser utilizado em quantidades mínimas, contudo é necessário que esta seja significativa. Neste caso usou-se uma concentração que variou entre 1-2% em relação à massa total da mistura. O diisocianato foi adicionado à solução de derivado de celulose de forma que a proporção entre o número de moles dos grupos DI/OH fosse 1/1 e 2/1.

Neste trabalho, as concentrações dos derivados de celulose em acetona, variaram entre 10 – 20%, e as proporções dos grupos DI/OH usadas foram de 1/1 e 2/1

Na Figura 1.18 apresenta-se o esquema da estrutura proposta para o material final formado após a reacção entre o diisocianato e o éster de celulose.

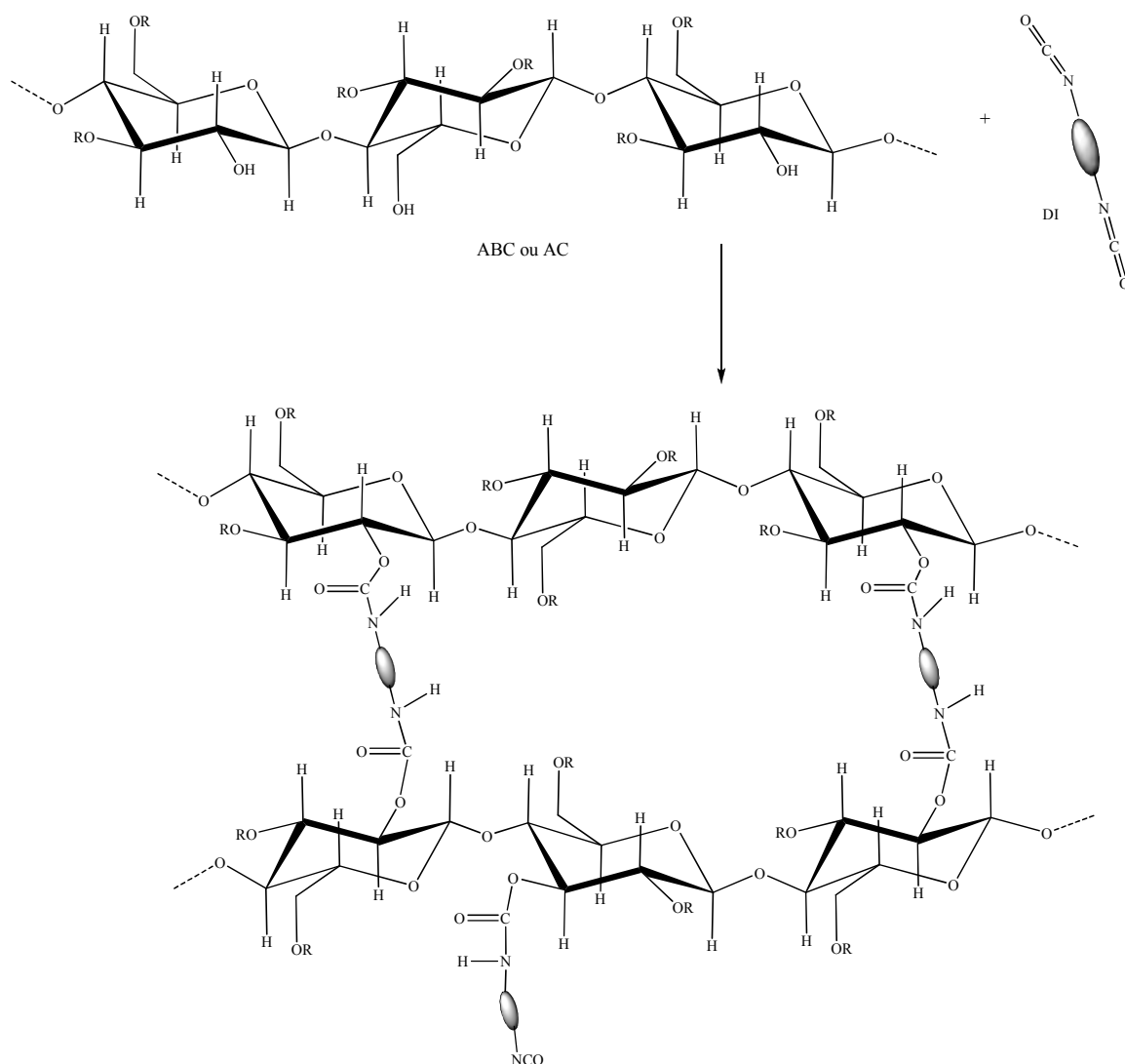


Figura 1.18 – Reacção geral proposta para a formação da ligação uretana entre o éster de celulose (ABC ou AC) e o diisocianato (DI).

A reacção apresentada (Figura 1.18) retrata de uma forma geral a reacção de reticulação entre o poliól (éster de celulose) e o diisocianato, uma vez que o poliól apresenta uma elevada funcionalidade ($f > 2$), promovendo desta forma a reacção de ligação entre as cadeias através da reacção com o derivado isocianato ($f = 2$). Esta reacção origina frequentemente, sistemas não lineares, nomeadamente estruturas reticuladas, a *3D*.

Neste trabalho foram feitas várias abordagens com o intuito de conseguir reticular de forma eficaz, os derivados de celulose utilizados quer com o diisocianato alifático (IPDI) quer com o aromático (MDI). As condições que foram variadas foram a concentração do éster de celulose (10% e 20%), a proporção do diisocianato em relação ao número de grupos OH livres por unidade monomérica no derivado de celulose (1:1, 2:1), o tipo e a adição ou não de água aos sistemas reaccionais.

Com a variação destas condições, foi possível preparar vários tipos de materiais, que seguidamente serão analisados física e quimicamente, e estes resultados discutidos.

O procedimento experimental realizado no decorrer deste trabalho pode ser esquematizado através da Figura 1.19.

A secagem dos materiais preparados é realizada através da troca do solvente acetona (utilizada para dissolver os componentes reaccionais) por água, de forma gradual, ajuda a minimizar o colapso da estrutura do material.

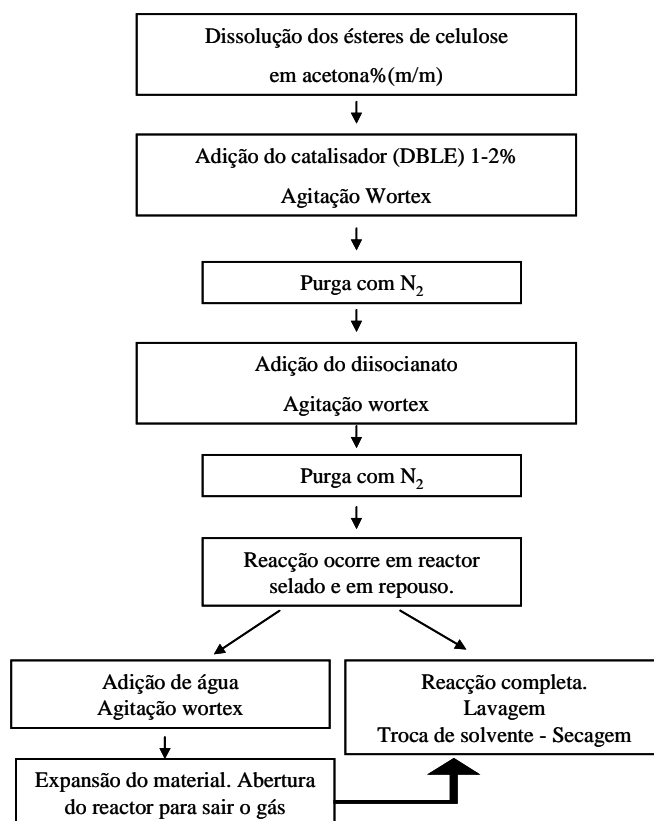


Figura 1.19 – Esquema reaccional geral para a modificação dos ésteres de celulose.

A adição de água ao sistema reaccional leva à expansão da estrutura polimérica, devido à libertação de $\text{CO}_{2(g)}$. A formação de gás no interior do reactor foi verificada por observação directa, isto é, foi visível a expansão volúmica do material no interior do reactor acompanhada de libertação de gás para o exterior.

Na Figura 1.20, é apresentado um esquema reaccional que pretende ilustrar o que, segundo (Bordado, *et al.*, 2004 e Vilar, 2002), acontece na expansão do material devido à reacção dos grupos isocianato com a água no meio reaccional, pela formação de um grupo carbâmico instável, que se decompõe, formando um terminal amina e libertando simultaneamente $\text{CO}_{2(g)}$.

Os grupos terminais amina formados, podem segundo (Bordado, 2004 e Vilar, 2002), reagir com grupos isocianato livres, existentes no meio reaccional, formando ligações ureia. Na Figura 1.21 apresenta-se o esquema genérico que tenta descrever esta estrutura.

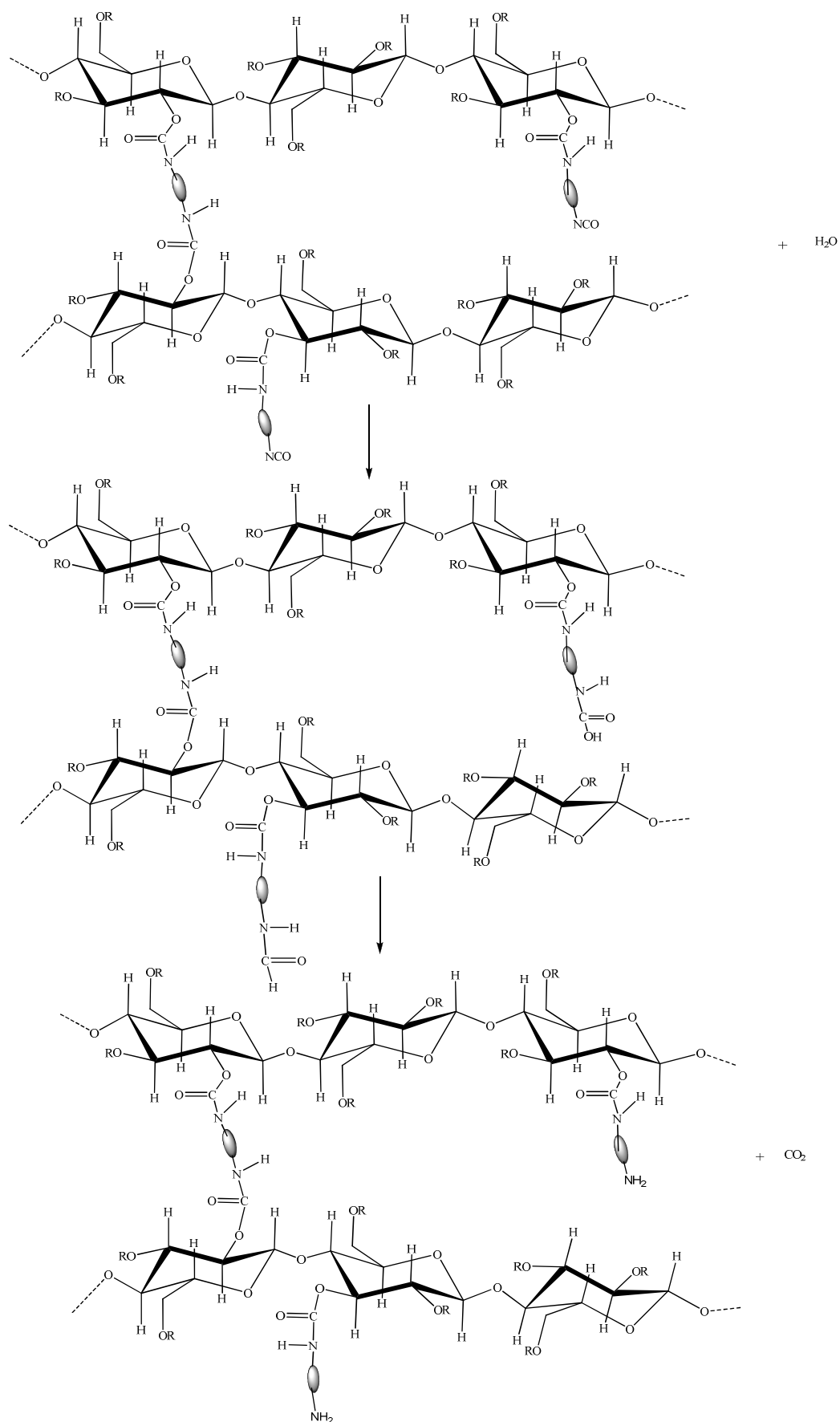


Figura 1.20 – Esquema reaccional proposto para descrever a reacção que ocorre com a adição de água ao sistema reaccional.

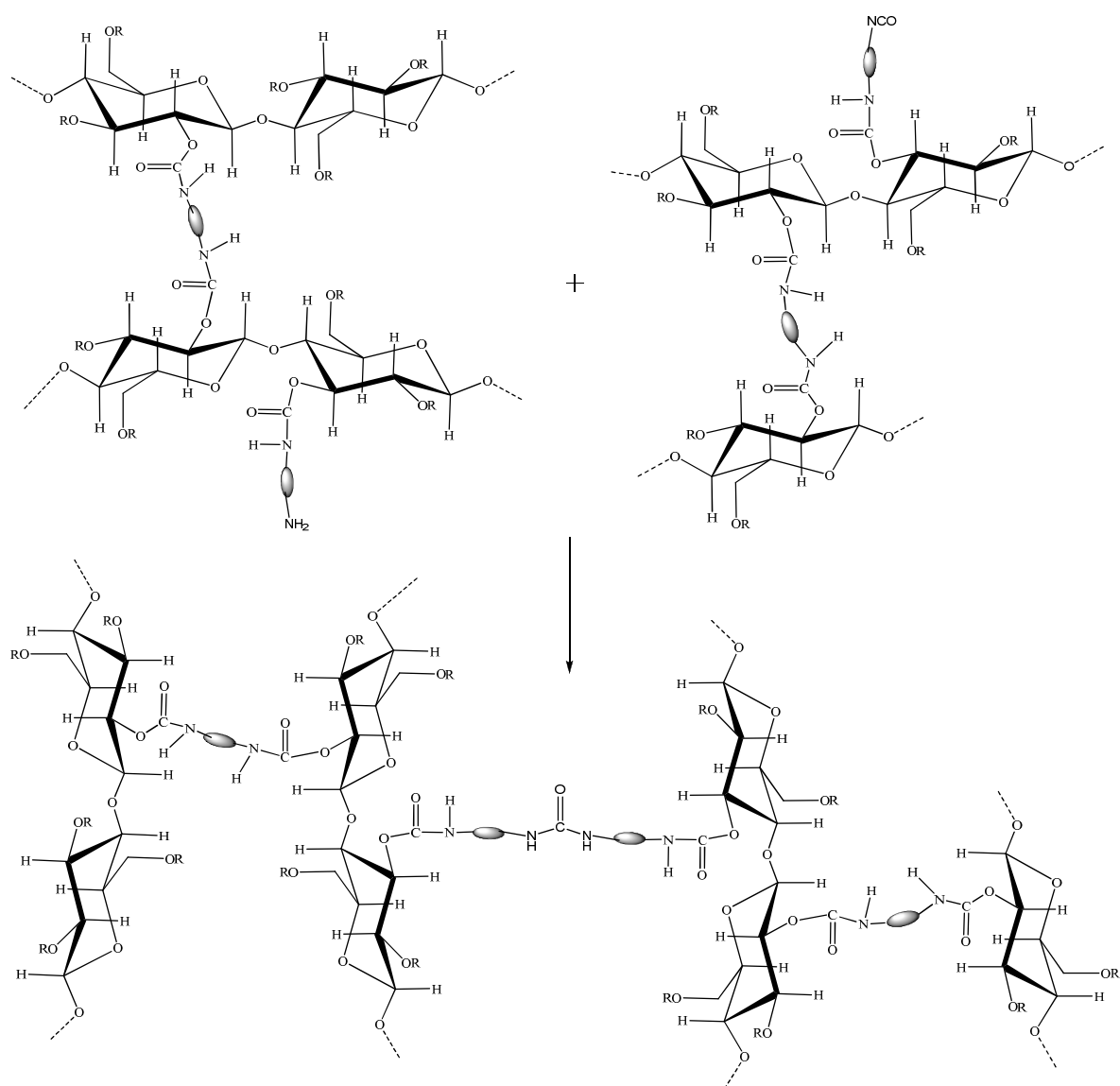


Figura 1.21 - Esquema reaccional proposto para descrever a reacção entre os terminais amina formados e grupos isocianato livres na estrutura.

Capítulo 2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo será feita uma descrição dos procedimentos seguidos na preparação dos vários materiais derivados de ésteres de celulose.

2.1 – Preparação de materiais porosos de base celulose

2.1.1 – Reagentes e Equipamento

As tabelas seguintes (Tabela 2.1 e Tabela 2.2) apresentam, respectivamente, os reagentes e o material/equipamento e utilizados no decorrer do trabalho.

Tabela 2.1 – Lista de reagentes utilizados na preparação e caracterização dos materiais.

Reagente	Fornecedor/ (Origem)	Características
Acetato de celulose	Sigma Aldrich	Contém 39,8% de grupos acetilo, Mw~30.000 $C_{28}H_{38}O_{19}$
Acetato butirato de celulose	Sigma Aldrich	Contém 17% de grupos butirilo e 28-31% de grupos acetilo; Mw~65.000 $C_{84}H_{130}O_{49}$
D-(+)-Glucose anidra	Fluka	Pureza 99,99% Mr=163,149g/mol $C_6H_{12}O_5$
Isoforonediiisocianato(IPDI)	Aldrich	Pureza 98%; mistura de isómeros Mr=222,3g/mol $C_{22}H_{18}N_2O_2$
Metileno-4,4'-difenildiisocianato (MDI)	Huntsmann	Mr=250,25g/mol $C_{15}H_{10}N_2O_2$
Dibutildilaureato de estanho (DBLE)	Aldrich	Pureza 98%
Acetona	José M. Vaz Pereira S.A.	Embalagem comercial de 2L
N_2	Paralab	Garrafa comercial

Tabela 2.2 – Lista de material/equipamento utilizado na preparação dos materiais.

Equipamento	Marca/Origem	Modelo/Características
<i>Balança analítica</i>	<i>Sartorius (Alemanha)</i>	<i>Analytic</i>
<i>Estufa</i>	<i>J. P. Selecta (Espanha)</i>	---
<i>Estufa de vácuo</i>	<i>WTC Binder</i>	---
<i>Liofilizador</i>	<i>Snidjers Scientific</i>	---
<i>Placa de agitação/aquecimento</i>	<i>J. P. Selecta (Espanha)</i>	<i>Agimatic-N</i>
<i>Thermoshaker</i>	<i>Gerhardt (Germany)</i>	<i>THO 500 230V 50Hz – Laboshake</i>
<i>Vortex-Maxi Mix II</i>	<i>Barnstead/Thermolyne (USA)</i>	<i>Type 3600 Mixer</i>

2.1.2 – Preparação de materiais porosos de base celulose

2.1.2.1 – Secagem do solvente

Para a modificação dos ésteres de celulose com compostos do tipo isocianato é fundamental a ausência de água no sistema, na medida em que esta vai concorrer com os grupos hidroxilo do éster de celulose, na reacção com o grupo isocianato (Bordado, *et al.*, 2000 e Vilar, 2002).

A acetona usada para dissolver os ésteres derivados de celulose foi seca usando peneiros moleculares. Estes foram colocados num reservatório fechado, no qual se colocou a acetona, durante pelo menos 2 dias antes de ser usada.

2.1.2.2 – Modificação dos ésteres de celulose com Isoforone diisocianato com e sem adição de água

Prepararam-se soluções de ABC e AC de concentrações mássicas de 10 e 20%, às quais se adicionou o catalisador, numa percentagem mássica de 1-2%. A mistura reaccional, em reactor fechado, foi homogeneizada com o auxílio do *wortex* durante 2 minutos. Seguidamente esta mistura foi desgaseificada através da sua purga com azoto durante 2 minutos. Seguidamente, adicionou-se o IPDI, gota a gota, sob agitação do

wortex, à mistura reaccional desgaseificada, tendo-se também procedido à desgaseificação da mistura, através de purga com azoto durante 2 minutos. O reactor foi mantido selado e deixado em repouso à temperatura ambiente, até que a reacção estivesse completa.

O procedimento que envolve adição de água à mistura reaccional, é análogo ao descrito, sendo esta adicionada ao sistema antes que a reacção esteja terminada. Adicionam-se 3mL de água, gota a gota, ao sistema sob agitação. Terminada a adição, a mistura permanece selada e em repouso, durante mais 2h.

As quantidades usadas nas misturas reaccionais, são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Condições reaccionais para a modificação dos éster de celulose com o diisocianato IPDI.

Identificação da reacção	Polímero /g	Diisocianato (IPDI)	Solvente /mL	V _{H2O} /mL	Condições reaccionais	Tempo de reacção
ABC 20%	3g	1,5g	15mL de acetona	0	- Catalisador: DLBE a 2%; - N ₂ ; - Reactor selado e em repouso.	24h
				3		20h
ABC 10%	1,5g	1,5g	15mL de acetona	0		24h
				3		18h
AC 20%	3g	1,5g	15mL de acetona	0		20h
				3		18h
AC 10%	1,5g	1,5g	15mL de acetona	0		22h
				3		15h

2.1.2.3 – Modificação dos ésteres de celulose com metileno-4,4'-difeníl diisocianato com e sem adição de água

Prepararam-se soluções de ABC e AC de concentrações mássicas de 10 e 20%, às quais se adicionou o catalisador, numa percentagem mássica de 1-2%. A mistura reaccional, em reactor fechado, foi homogeneizada com o auxílio do *wortex* durante 2 minutos. Seguidamente esta mistura foi desgaseificada através da sua purga com azoto durante 2 minutos. Seguidamente, adicionou-se o diisocianato (MDI), gota a gota, sob agitação do *wortex*, à mistura reaccional desgaseificada, tendo-se também procedido à desgaseificação da mistura, através de purga com azoto durante 2 minutos. O reactor foi mantido selado e deixado em repouso à temperatura ambiente, até que a reacção estivesse completa.

O procedimento que envolve adição de água à mistura reaccional, é análogo ao descrito, sendo esta adicionada ao sistema antes que a reacção esteja terminada. Adicionam-se 3mL de água, gota a gota, ao sistema sob agitação. Terminada a adição, a mistura permanece selada e em repouso, durante mais 2h. As quantidades usadas nas misturas reaccionais, são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Condições reaccionais para a modificação dos éster de celulose com o diisocianato MDI.

Identificação da reacção	Polímero /g	Diisocianato (MDI)	Solvente /mL	VH2O /mL	Condições reaccionais	Tempo de reacção
ABC 20%	3g	1,5g	15mL de acetona	0	- Catalisador: DLBE a 2%; - N ₂ ; - reactor selado e em repouso	40 min.
				3		30 min.
ABC 10%	1,5g	1,5g	15mL de acetona	0		50 min.
				3		35 min.
AC 20%	3g	1,5g	15mL de acetona	0		40 min.
				3		25 min.
AC 10%	1,5g	1,5g	15mL de acetona	0		30 min.
				3		25 min.

2.1.2.4 – Secagem dos materiais preparados

Ao longo do trabalho foram utilizadas várias metodologias para a secagem dos materiais preparados, entre elas a liofilização, secagem á temperatura ambiente e a secagem na estufa de vácuo a 60-70°C.

2.2 – Caracterização de materiais porosos de base celulose

Após a preparação dos materiais, é necessário proceder a uma caracterização completa e detalhada, tanto físico-química como térmica, de forma a conhecer as suas propriedades, características e potencialidades.

2.2.1 – Equipamento

Tabela 2.5 – Lista de equipamento utilizado na análise dos materiais.

Equipamento	Marca/Origem	Modelo/Características
SEM	Jeol	JSM – 5310
DMTA	Triton Tritec 2000	Dimensões Padrão da amostra: (15,20 x 7,45 x 1,10mm)
DSC	TA – Q100 (Thermal Analysis)	Software Thermal
Viscosímetro	Labolan	V1-L/V1-R V2-L/V2-R
FTIR-ATR	Spectrum BX (Perkin Elmer)	Acoplado com célula de Attenued Total Reflectance Golden Gate horizontal (Specac)
Análise Elementar	EA 1110 (Fisons)	CHNS – O Software Eager 2000
Porosidade	Hg Penetrometer	Software AutoPore IV.
RMN ^{13}C	AVANCE-400 (DRX) NMR (Bruker)	Campo magnético de 100MHz; Sonda de 7mm (CP/MAS Bruker)

2.2.2.1 – Avaliação da viscosidade das soluções de éster de celulose

Para a avaliação da viscosidade das soluções utilizou-se o sistema referido na Tabela 2.5. Este sistema consiste em submergir o pêndulo (com geometria e tamanho padrão) na substância a analisar, fazendo-o girar a uma dada velocidade. O ângulo de desvio formado entre a força aplicada na rotação e a rotação realmente efectuada, é convertido num valor de força efectiva que é convertida directamente no aparelho no valor de viscosidade lido em mPa [Manual V1-R/V2-R].

Prepararam-se uma série de amostras (de 20,0mL) de acetato de celulose e acetato butirato de celulose em acetona, com 5, 10, 15 e 20%(m/m), e o valor da viscosidade foi avaliada a temperatura constante de $(18 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, utilizando pêndulos padrão (TR8 e TR9)

imersos na solução de éster de celulose sujeitos a tensões de corte que variou entre 50 e 200rpm.

2.2.2.2 – Determinação do carácter solúvel dos materiais

Para verificar a solubilidade dos materiais preparados, foram colocadas amostras dos vários materiais preparados, numa série de solventes (acetona, metanol, tolueno, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido), durante 8 dias. Após este tempo, foram feitos varrimentos na gama do UV-Visível ($\lambda=230-700\text{nm}$), usando como branco para a calibração, o solvente puro.

2.2.2.3 – Determinação da capacidade de absorção de água

Para esta avaliação, foram secas e pesadas amostras em triplicado, com massas entre 0,5-0,7g. Em seguida, as amostras foram colocadas em frascos contendo 20mL de água, foram tapadas e colocadas no shaker, sob agitação de 100rpm e à temperatura de $(37\pm0,5)^\circ\text{C}$ durante 30 min, 1h e 2h. Ao final de cada período pré-estabelecido, as amostras foram retiradas do frasco, o excesso de água foi retirada da sua superfície com um papel, e foram novamente pesadas. A capacidade de absorção de água, para os vários tempos em estudo, é calculada através da razão entre as diferenças de massa seca (massa inicial) e após estar em contacto com a água (massa final), representada na Equação 2.1.

$$\% \text{ Absorção de água} = \frac{\text{Massa final} - \text{Massa inicial}}{\text{Massa inicial}} \times 100\%$$

Equação 2.1

2.2.2.4 – Determinação da capacidade de adsorção de água

Para esta avaliação, foram secas e pesadas amostras em triplicado, com massas individuais entre 0,5-0,7g. As amostras foram colocadas num recipiente selado, contendo uma solução aquosa saturada de sulfato de cobre penta-hidratado, que promove uma

atmosfera a 82% de humidade, e a uma temperatura de $(21 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. As amostras foram sendo pesadas ao longo do tempo, até atingirem peso constante.

A capacidade de adsorção de água, para os vários tempos em estudo, foi calculada através da razão entre as diferenças de massa seca (massa inicial) e após estar em contacto com a atmosfera saturada de humidade (massa final). O resultado é apresentado na forma de percentagem, calculada através da Equação 2.2.

$$\% \text{ Adsorção de água} = \frac{\text{Massa final} - \text{Massa inicial}}{\text{Massa inicial}} \times 100\%$$

Equação 2.2

2.2.2.5 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, numa gama entre 500 a 4000cm^{-1} , a uma média de 16 *scans*/min, usando como *background*, o suporte vazio. O software *Spectrum* foi utilizado para processar os dados adquiridos. As amostras foram analisadas em vários estados físicos (sólidos e líquidos), sendo estas colocadas directamente no acessório horizontal ATR.

2.2.2.6 – Ressonância Magnética Nuclear de sólidos

O sistema utilizado para a análise de RMN de sólidos, para análise de ^{13}C , está referido na Tabela 2.5.

A preparação das amostras consiste em moer, até à forma de pó as amostras sólidas, sendo estas analisadas directamente pelo espectrómetro no estado sólido, tendo-se usado entre 2-4mg de amostra. O espectro foi obtido após incidir na amostra um campo magnético de 100MHz. O rotor (contendo a amostra), foi sujeito a 5kHz usando pulsos de 90° , com um comprimento de 4,0-4,5ms. O tempo de pulso para a aquisição é de 1ms, a cada 5s.

2.2.2.7 – Análise elementar

O sistema utilizado para a análise de análise elementar está referido na Tabela 2.5.

A preparação das amostras para a análise consiste em pesar 2 – 3mg de amostra (em triplicado), colocadas em cápsulas de estanho. No caso da detecção de C, H, N, S, os componentes gasosos resultantes da oxidação gasosa são: $C \rightarrow CO_2$, $H \rightarrow H_2O$, $N \rightarrow NO_3$, $S \rightarrow SO_2$, sendo quantificados através de conversão usando uma recta de calibração (Manual EA 1110 CHNS-O).

Na detecção de O, o oxigénio é detectado através da sua transformação em CO, que é separado dos restantes compostos que se formam durante a pirólise (N_2 , H_2O , CH_4), e detectado, sendo o padrão usado foi a *D-(+)-Glucose anidra*.

O software usado para obter o resultado da análise foi o *EAGER 200* (Manual EA 1110 CHNS-O).

2.2.2.8 – Microscopia Electrónica de Varrimento

Esta análise permite observar a morfologia e topografia dos materiais preparados.

As amostras foram observadas na Unidade de Modificação de superfícies do Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais (LED&MAT) do Instituto Pedro Nunes (IPN), em Coimbra. O sistema utilizado para a análise de microscopia está referido na Tabela 2.5, usando ampliações na observação de 75x, 500x, 3500x e 10000x. O sistema utilizado para a análise de infravermelho está referido na Tabela 2.5.

Os materiais previamente secos, foram colocados num suporte metálico, usando fita adesiva de dupla-face de carbono e revestidos com uma fina camada de ouro, a vácuo, em atmosfera de argon, num *sputtering coater*, usando uma voltagem de aceleração de 20kV.

2.2.2.8 – Porosimetria de Intrusão de Mercúrio

A porosidade dos materiais preparados, sem e com adição de água ao sistema reaccional. O sistema utilizado para a análise da porosidade está referido na Tabela 2.5.

As amostras foram analisadas na unidade de Ensaaios Granulométricos (LabGran) do Instituto Pedro Nunes, em Coimbra.

Esta técnica é usada na determinação analítica de várias características dos poros, e consequentemente, do material poroso, tais como o diâmetro, volume e área superficial do poro, assim como das densidades relativa e total do material (Gregg, *et al.*, 1991 e Leofanti, *et al.*, 1998). Na utilização desta técnica, está implícita a intrusão de um líquido (normalmente mercúrio, Hg) no material, usando para a avaliação do material, um porosímetro.

A preparação das amostras consiste na sua secagem e desgaseificação prévia. As massas de amostra pesadas variaram entre 0,1-0,4g de sólido e a gama de pressões de Hg aplicadas variou entre 0,1 e 60000psi. O limite de detecção do aparelho não permite detectar poros com diâmetro abaixo de 0,005 μ m, isto é, não é adequado para a detecção de microporos.

2.2.2.10 – Análise Térmica Dinâmico - Mecânica

O sistema utilizado para a análise de DMTA está referido na Tabela 2.5. As amostras foram colocadas em suportes de dimensões específicas (15,20 x 7,45 x 1,10mm) e sujeitas a uma gama de temperatura de -50 a 300°C, utilizando azoto líquido como agente de arrefecimento, com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, em modo de multifrequência (1 e 10Hz) e um deslocamento de 0,05mm. Por convenção, considerou-se o valor da T_g , o valor máximo do pico da curva a 1Hz.

2.2.2.11 – Calorimetria Diferencial de Varrimento

O sistema utilizado para a análise de DSC está referido na Tabela 2.5. As amostras foram rigorosamente pesadas e colocadas em cápsulas de alumínio (valores de massas pesadas entre 4-5mg). Os estudos decorreram para as gamas de temperatura 25 - 500°C, em atmosfera de azoto com um fluxo de 50,0mL min⁻¹. A referência usada foi uma cápsula de alumínio vazia e a velocidade de aquecimento foi de 10°C min⁻¹.

Capítulo 3 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para o cumprimento do objectivo do trabalho, foram preparados vários materiais reticulados, a partir de esteres de celulose (AC e ABC). Estes polissacarídeos foram modificados com dois diisocianatos (IPDI e MDI) tendo-se também avaliado o efeito da adição de água ao sistema reaccional na porosidade final destes materiais.

Os procedimentos adoptados, têm como base materiais de origem renovável, nomeadamente os ésteres de celulose acima referidos. As reacções envolvidas dizem respeito à reticulação entre os ésteres de celulose contendo grupos hidroxilo livres, e os diisocianatos, formando assim ligações do tipo uretana. A adição de água ao sistema reaccional promove também a formação de ligações ureia. (Tan, *et al*, 2001 e Fischer, *et al*, 2006).

Neste capítulo serão apresentados, interpretados e discutidos os resultados do trabalho descrito no capítulo anterior, de forma a conhecer as propriedades intrínsecas dos materiais.

3.1 – Modificação dos ésteres de celulose com diisocianatos

De acordo com o indicado em 1.5.1, foram obtidos materiais sólidos, de base celulose, através de reacção de ésteres de celulose (ABC e AC) com diisocianatos (aromático - MDI e alifático - IPDI).

Verificou-se que a formação do sólido, quando o ABC e AC reagiram com o MDI demorou entre 25 a 50 minutos. Quando a reacção foi com o IPDI, verificou-se que foram necessárias entre 15 a 24h, para a obtenção do sólido final. Em ambos os casos, a reacção foi mais rápida quando se utilizaram as soluções de éster de celulose a 20%.

Este facto vai de encontro ao que foi verificado na literatura, em que as reacções usando o diisocianato alifático são muito mais lentas do que quando se utilizou o diisocianato aromático (Bordado, *et al*, 2004 e Vilar, 2002).

3.2 – Caracterização dos materiais preparados

3.2.1 – Avaliação da viscosidade das soluções de éster de celulose

Determinou-se a viscosidade de soluções de AC e ABC com percentagens mássicas de 10, 15 e 20%. Foram testados vários pêndulos, tentando encontrar o que apresentava maior grau de confiança associado. Para cada uma das amostras foram medidas 10 réplicas, as quais não apresentavam variabilidade significativa entre si. O erro associado a cada medição, é considerado como sendo $\pm 1\%$ do valor mínimo da escala atribuída para a associação pêndulo - velocidade tabelada (Manual V1-R/V2-R).

Os valores obtidos para as amostras analisadas são apresentados na Tabela 3.1. Verificou-se, através destes ensaios, que as soluções de ABC, cujo polímero tem uma distribuição de peso molecular de 65.000, apresentam valores de viscosidade superior às análogas de AC, cujo polímero apresenta um peso molecular de apenas 30.000.

Tabela 3.1 – Valores de viscosidade/(mPas) obtidos para as soluções de éster de celulose analisadas.

M_w	Éster de celulose	Viscosidade/ mPas
65000	ABC (10%)	$120 \pm 2,5$
	ABC (15%)	$520 \pm 10,0$
	ABC (20%)	$3400 \pm 50,0$
30000	AC (10%)	$20 \pm 2,5$
	AC (15%)	$120 \pm 2,5$
	AC (20%)	$550 \pm 10,0$

Através da análise da Tabela 3.1, verifica-se que o peso molecular das cadeias poliméricas tem uma grande influência na viscosidade das soluções. Este facto vai de encontro ao referido por (Stevens, 1999), que refere que existe uma relação entre o tamanho das cadeias poliméricas e o seu grau de mobilidade numa solução. Considerando assim que, quanto maiores as cadeias, maiores as interacções entre estas, menor o grau de mobilidade e maior a viscosidade apresentada (Stevens, 1999).

Este facto entra em linha de conta, com o tempo de reacção que é necessário, para a solidificação da mistura reaccional. Assim, para soluções de éster de celulose a 10% a reacção é mais lenta do que no caso do uso dos ésteres de celulose a 20%, o que se verifica através da observação dos tempos de reacção.

3.2.2 – Testes de solubilidade dos materiais preparados

Foram cortadas amostras de cerca de 0,2g de cada um dos materiais preparados, e foram colocados em frascos fechados, submersos em cerca de 20mL de solvente. Foram testados vários solventes (Acetona, metanol, tolueno, tetra-hidrofurano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido), e o resíduo obtido foi observado através de varrimento na gama de UV-Visível.

Verificou-se que o solvente do material dos ésteres de partida, e restantes componentes da mistura reaccional, não solubilizou as amostras. Desta forma, comprovou-se que as amostras obtidas são diferentes dos ésteres de celulose originais. Houve assim, efectivamente, modificação dos ésteres de celulose.

3.2.3 – Determinação da capacidade de absorção de água

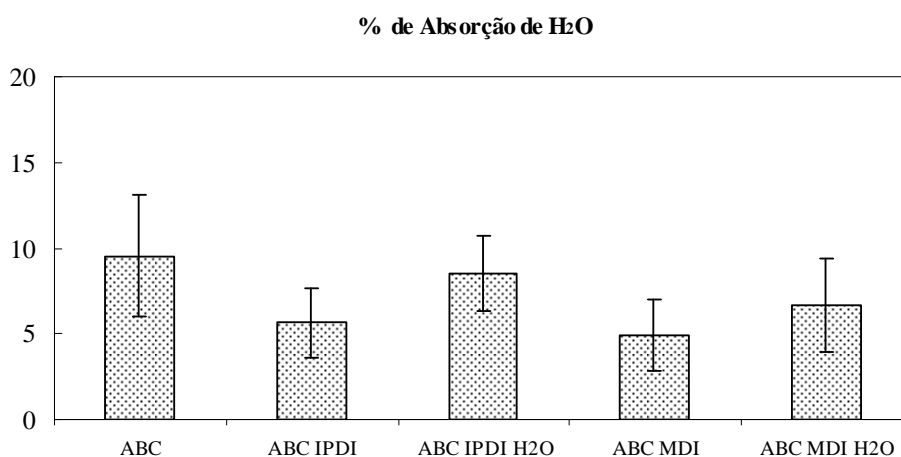
A capacidade de absorção de água ou capacidade de intumescimento do material, retendo água na sua estrutura, quando colocado em contacto directo com água, por um período de tempo (Liu, *et al*, 2004). Esta propriedade é importante na medida em que permite conhecer a forma como o material interage com o meio aquoso.

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de absorção de água dos ésteres de celulose de partida, e dos respectivos materiais modificados, a uma percentagem mássica de 20%, com os vários isocianatos, numa relação *IOH:IDI*, com e sem adição de água ao meio reaccional.

Na Tabela 3.2, são apresentadas as percentagens de absorção de água calculadas para as amostras analisadas, e o respectivo desvio padrão, após 2h de contacto com o meio aquoso. Para uma melhor análise dos resultados separaram-se os resultados relativamente aos dois ésteres de celulose em estudo.

Tabela 3.2 – Percentagem de absorção de água calculada para os ésteres de celulose modificados.

Amostras	% Absorção de água
<i>ABC</i>	$9,54 \pm 3,5$
<i>ABC IPDI</i>	$5,64 \pm 2,0$
<i>ABC IPDI H₂O</i>	$8,53 \pm 2,1$
<i>ABC MDI</i>	$4,88 \pm 2,1$
<i>ABC MDI H₂O</i>	$6,67 \pm 2,7$
<i>AC</i>	$14,72 \pm 3,9$
<i>AC IPDI</i>	$5,64 \pm 2,0$
<i>AC IPDI H₂O</i>	$8,87 \pm 3,4$
<i>AC MDI</i>	$6,97 \pm 3,0$
<i>AC MDI H₂O</i>	$8,72 \pm 3,1$

**Figura 3.1** – Representação gráfica da percentagem de absorção de água nos materiais de acetato butirato de celulose modificado.

Pela análise da Figura 3.1, verifica-se que adição de água ao sistema reaccional contendo o acetato butirato de celulose previamente modificado com os diisocianatos, promove o aumento da capacidade de absorção de água nos materiais, em comparação às amostras modificadas apenas com os diisocianatos. Verificou-se que as modificações operadas levaram à diminuição da capacidade de absorção de água dos materiais.

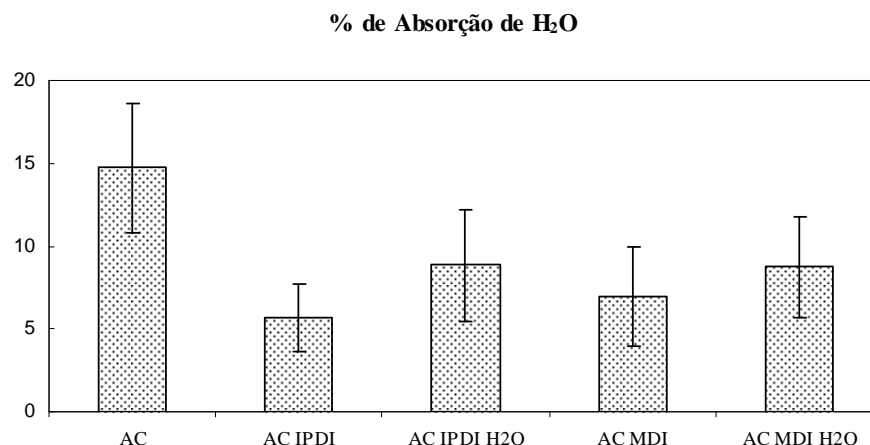


Figura 3.2 - Representação gráfica da percentagem de absorção de água nos materiais de acetato de celulose modificado.

Pela análise da Figura 3.2, verifica-se que adição de água ao sistema reaccional contendo o acetato de celulose previamente modificado com os diisocianatos, promove o aumento da capacidade de absorção de água nos materiais, em comparação às amostras modificadas apenas com os diisocianatos. Todas as modificações operadas levaram à diminuição da capacidade de absorção de água dos materiais, comparativamente ao éster de celulose original.

De um modo geral, verifica-se que, a modificação dos ésteres de celulose levam à diminuição da capacidade de absorção de água. Isto dever-se-á à diminuição dos grupos hidroxilo disponíveis na estrutura (que interagem mais fortemente com a água), e ao aumento do carácter hidrofóbico dos ésteres de celulose. O aumento da capacidade de absorção de água, quando se adiciona água à mistura reaccional, dever-se-á à existência de poros na estrutura do material, não sendo este tão compacto. Assim, a água aloja-se nos poros, aumentando a percentagem detectada.

3.2.4 – Determinação da capacidade de adsorção de água

A capacidade de adsorção de água, é uma propriedade importante na medida em que permite o conhecimento do comportamento dos materiais quando expostos a um ambiente saturado de humidade. Neste teste, não há um contacto directo da amostra com a água do meio, mas apenas a sua interacção com a atmosfera a que está sujeito. Neste trabalho foi avaliada a capacidade de adsorção de água dos ésteres de celulose de partida, e

dos respectivos materiais modificados, a uma percentagem mássica de 20%, com os vários isocianatos, numa relação *IOH:IDI*, com e sem adição de água ao meio reaccional.

Na Tabela 3.3, estão apresentadas as percentagens de adsorção de água, calculadas para as amostras analisadas, e o respectivo desvio padrão, após 96h de contacto com a atmosfera saturada de humidade. Para as 96h de contacto, já não ocorre variação significativa da massa das amostras.

Tabela 3.3 - Percentagem de adsorção de água calculada para os vários ésteres de celulose modificados.

Amostras a 20%	% Adsorção de água
<i>ABC</i>	$10,66 \pm 3,9$
<i>ABC IPDI</i>	$5,56 \pm 3,4$
<i>ABC IPDI H₂O</i>	$8,55 \pm 3,3$
<i>ABC MDI</i>	$4,01 \pm 3,3$
<i>ABC MDI H₂O</i>	$4,36 \pm 3,2$
<i>AC</i>	$16,85 \pm 4,0$
<i>AC IPDI</i>	$9,23 \pm 3,5$
<i>AC IPDI H₂O</i>	$8,84 \pm 3,1$
<i>AC MDI</i>	$7,68 \pm 1,0$
<i>AC MDI H₂O</i>	$9,27 \pm 3,0$

Para uma melhor análise dos resultados separaram-se os resultados relativamente aos dois ésteres de celulose em estudo, representando graficamente os vários materiais modificados, com a respectiva variabilidade associada.

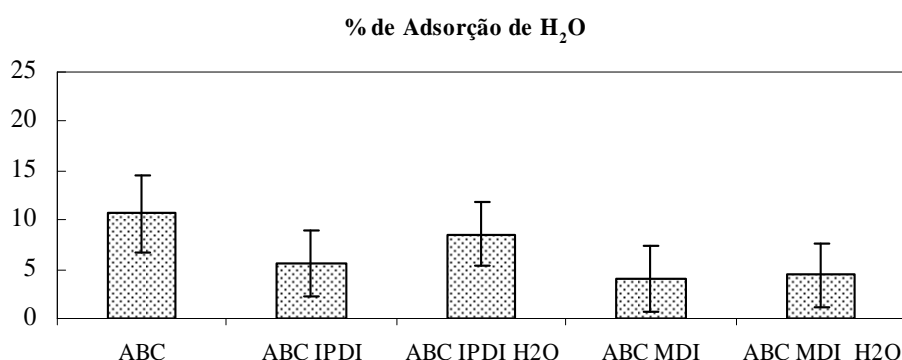


Figura 3.3 - Representação gráfica da percentagem de adsorção de água nos materiais de acetato butirato de celulose modificados.

Para o caso do acetato butirato de celulose, através da análise da Figura 3.3, verifica-se que a modificação do éster de celulose com os diisocianatos, leva a uma

diminuição da capacidade de adsorção de água, comparativamente com o valor obtido para o ABC padrão. Quando se trata das amostras modificadas, às quais se adicionou água, há um incremento da percentagem de adsorção, sendo esta mais significativa no caso do (ABC IPDI H₂O).

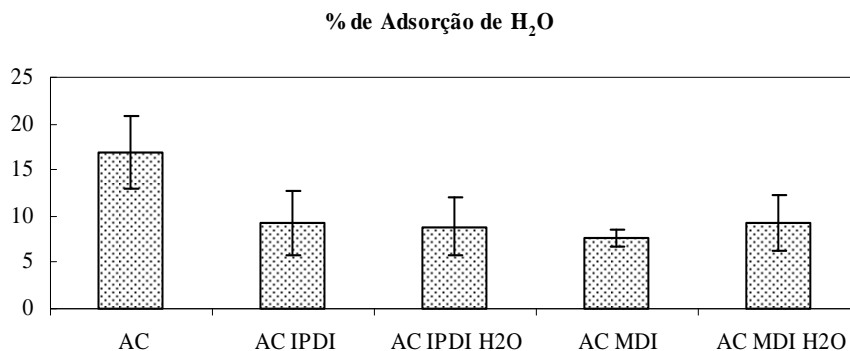


Figura 3.4 - Representação gráfica da percentagem de adsorção de água nos materiais de acetato de celulose modificados.

Para o caso do acetato de celulose, através da análise da Figura 3.4, verifica-se que a modificação do éster de celulose com os diisocianatos, leva a uma diminuição significativa da capacidade de adsorção de água, comparativamente com o AC padrão. Quando se trata das amostras modificadas, às quais se adicionou água, há um incremento da % de adsorção, sendo esta mais significativa no caso do (ABC IPDI H₂O).

De um modo geral, verifica-se que, a modificação dos ésteres de celulose levam à diminuição da capacidade de adsorção de água na sua estrutura. Isto dever-se-á à diminuição dos grupos hidroxilo disponíveis na (que interagem mais fortemente com a água), e ao aumento do carácter hidrofóbico dos ésteres de celulose (através da adição de grupos hidrofóbicos à estrutura do material). O aumento da capacidade de adsorção de água, quando se adiciona água à mistura reaccional, dever-se-á à existência de poros na estrutura do material, não sendo este tão compacto. Assim, a humidade condensa e aloja-se nos poros, aumentando a percentagem detectada.

O ABC é reconhecido como um material mais hidrofóbico que o AC, e nos estudos aqui realizados, é possível verificar essa tendência quando o material se encontra no estado não derivatizado: a capacidade de absorção e de adsorção de água é inferior para o caso do ABC.

3.2.5 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de Infravermelho dos vários materiais preparados ao longo deste trabalho, não foi conclusivo no sentido de provar de forma inequívoca a ocorrência de reacção com formação de ligações uretana, na medida em que o tipo de grupos activos em IV quer nos ésteres de celulose de partida, quer nos materiais finais, são bastante similares (N-H, C=O, HN-C-O, C-O). Inequivocamente, é possível verificar que os grupos isocianato existentes no diisocianato de partida, reagem de alguma forma, na medida que o seu sinal desaparece nos espectros dos materiais finais.

Dado que as conclusões são comuns a todos os compostos preparados, tendo todos sido analisados e comparados, apresenta-se aqui (Figura 3.5) a sobreposição dos espectros de IV para o AC e IPDI de partida e respectivos materiais obtidos com adição ou não de água ao sistema reaccional.

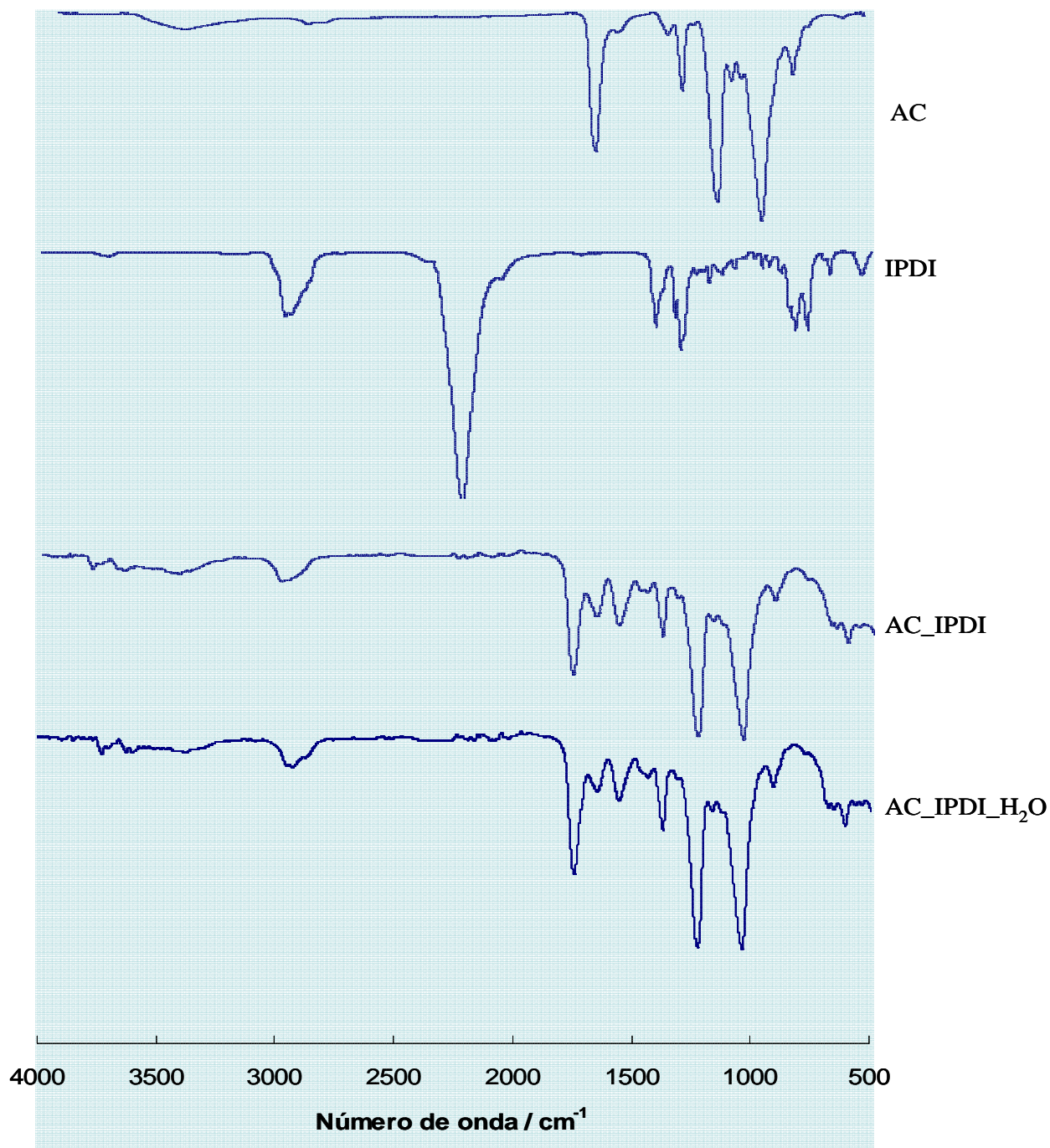


Figura 3.5 – Sobreposição dos espectros de IV, referentes aos materiais de partida (AC e IPDI) e após reacção, com ou sem adição de água aos sistema.

Pela análise da Figura 3.5, verifica-se que os espectros *AC IPDI* e *AC IPDI H₂O*, é possível confirmar o desaparecimento da banda a 2235cm^{-1} , referente aos grupos isocianato e a diminuição da banda a 3450cm^{-1} , referente aos grupos hidroxilo livres no acetato de celulose. Este facto demonstra que, dado que na mistura reaccional não existem outros intervenientes, ocorre reacção entre estes grupos, com consequente formação de uma nova ligação uretana.

Os espectros apresentados pelos materiais finais *AC IPDI* e *AC IPDI H₂O* são muito semelhantes, encontrando-se deslocados apenas, para a zona de maiores comprimentos de onda, em 3cm^{-1} , relativamente aos materiais de partida. Nestes é possível observar o aparecimento de três novos sinais, a 1650cm^{-1} e a 1550cm^{-1} 3350cm^{-1} , que segundo a literatura, são característicos de vibrações (C-N, C-O e C=O) indicativas da presença de ligação uretana (Rivera-Armenta, *et al*, 2004 e Ahmad, *et al*, 2007). O sinal a 1650cm^{-1} , que surge também no material de partida, relativamente á vibração do C=O dos grupos acetato, aparece nos materiais finais mais deformado. Esta deformação também se encontra no caso do sinal referente à vibração do C-O do éster de celulose, na zona dos 1100cm^{-1} (Rivera-Armenta, *et al*, 2004). Nos espectros do *AC IPDI* e *AC IPDI H₂O* os sinais a 1120cm^{-1} e 1161cm^{-1} do AC, surgem na forma de um ombro nos sinais a 1220cm^{-1} e 1033cm^{-1} .

3.2.7 – Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos

Foram analisados os materiais finais resultantes da reacção entre o acetato de celulose e os diisocianatos em estudo: MDI e IPDI. Dada a elevada dureza dos materiais finais obtidos, e incapacidade de os dissolver, esta análise foi realizada com os materiais no seu estado sólido.

Com base nas figuras seguintes, a estrutura química dos materiais analisados será discutida, e as respectivas atribuições feitas. Importa também conhecer o espectro do material de partida, desta forma, tem-se em linha de conta nesta análise, as atribuições feitas por Lazarin *et al*, Rivera-Armenta *et al*, Kumar *et al*, Nunes *et al* e VanderHart *et al*. Assim, considera-se nesta análise, que para o acetato de celulose de partida, os carbonos do anel piranosídico surgirão a um desvio químico de $73,5\text{ppm}$ (C2-5, $\delta = 73,5\text{ppm}$), o carbono anomérico surgirá a um desvio químico de $101,9\text{ppm}$ (C1, $\delta = 101,9\text{ppm}$), o carbono metilénico surgirá a um desvio químico de $63,3\text{ppm}$ (C6, $\delta = 63,3\text{ppm}$), o carbono carbonílico, do grupo acetato surgirá a um desvio químico de $171,3\text{ppm}$ (C7, $\delta = 171,3\text{ppm}$) e o carbono do grupo metilo (do éster) surgirá a um desvio químico de 20ppm (C8, $\delta = 20\text{ppm}$) (Lazarin, *et al.*, 2001; Rivera-Armenta, *et al.*, 2004; Kumar, *et al.*, 2006, Nunes, *et al.*, 1995; VanderHart, *et al.*, 1996).

No caso da reacção com os diisocianatos aromáticos, segundo Rivera-Armenta *et al.*, os sinais referentes à ressonância do anel aromático surgirão a desvios químicos de

121ppm e 126ppm. Os sinais referentes à ligação uretana (NH-Ar e CO-NH) surgirão a desvios químicos de 130 e 135ppm (Rivera-Armenta, *et al*, 2004).

Na Figura seguinte apresenta-se o espectro obtido para o AC_MDI, e respectiva estrutura química, que serviu de base à identificação (Figura 3.6).

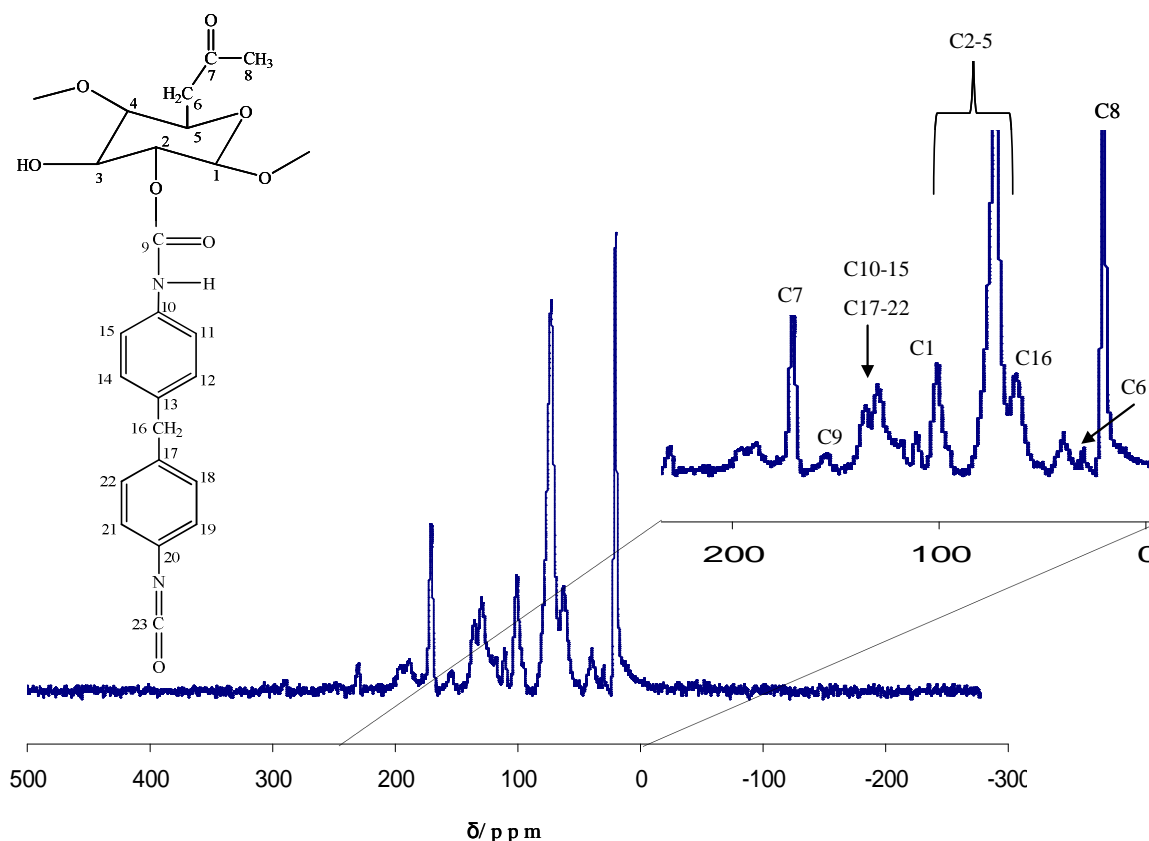


Figura 3.6 – Espectro de RMN ^{13}C do AC_MDI, com a respectiva expansão e atribuição de sinais.

No espectro obtido observa-se um sinal a $\delta=20\text{ppm}$ referente ao C8 do grupo metilo (acetato), e a $\delta=62\text{ppm}$ identifica-se o sinal referente ao carbono metilénico (C16). O sinal do C6, surge a $\delta=30\text{ppm}$. Os sinais referentes à ressonância do anel glicosídico, surgem a $\delta=73\text{ppm}$ (C2-5) e a $\delta=100\text{ppm}$ surge o sinal do carbono anomérico (C1). A ressonância dos anéis aromáticos surge $\delta=129\text{ppm}$ e $\delta=132\text{ppm}$ (C10-15, C17-22). A $\delta=153\text{ppm}$ surge o sinal referente à ressonância do carbonilo do grupo uretana (C9). A $\delta=170\text{ppm}$ surge o sinal do carbonilo do grupo acetato (C7).

No caso da reacção com o diisocianato alifático (IPDI), os sinais característicos do diisocianato alifático surgirão, dado corresponderem a carbonos alifáticos, na gama de desvios químicos entre 0 e 50ppm. O carbono da ligação uretana deverá surgir, a ligação uretana, usando IPDI, surgirá a desvio entre 154,6-155,9ppm e a ligação ureia surgirá a desvio entre 158-158ppm (Rochery, 2007 e Désilets, 2007).

Na figura seguinte apresenta-se o espectro obtido para o AC IPDI, e respectiva estrutura química, que serviu de base à identificação (Figura 3.7).

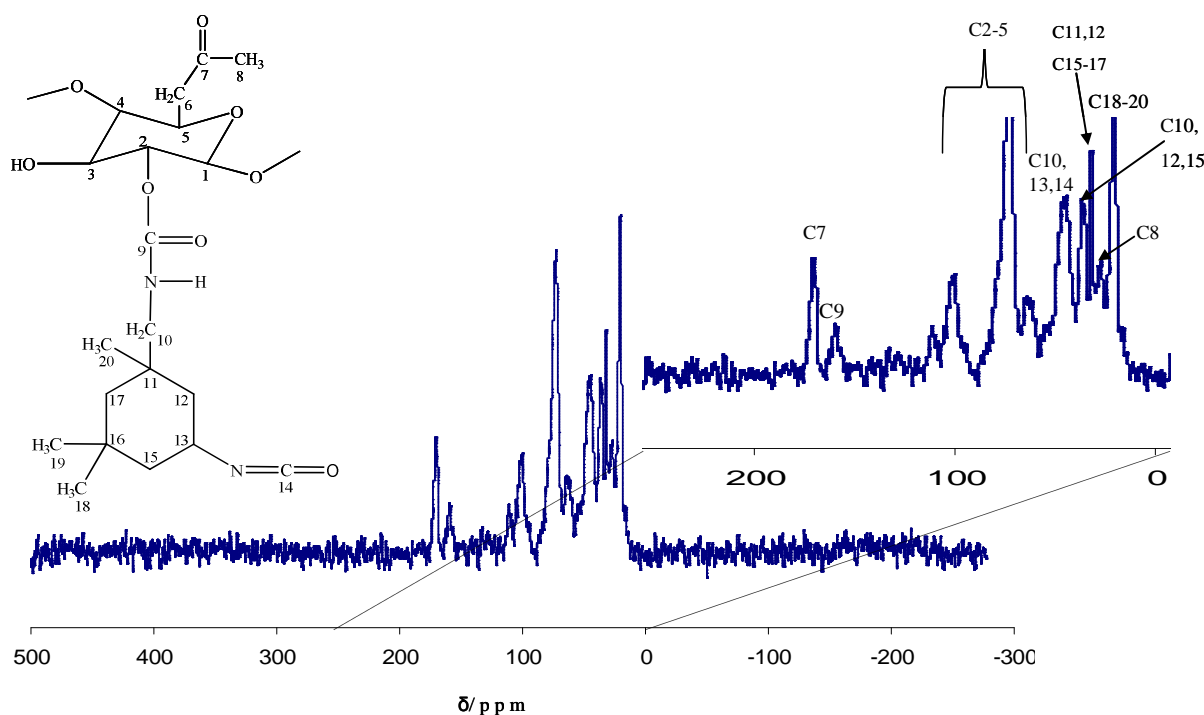


Figura 3.7 – Espectro de RMN ^{13}C do AC_ IPDI, com a respectiva expansão e atribuição de sinais.

No espectro da Figura 3.7, observa-se um sinal a $\delta=28\text{ppm}$ referente ao C8 do grupo metilo (acetato). Os sinais referentes à ressonância dos carbonos dos grupos metilo do diisocianato surgem a $\delta=20$ e 32ppm (C11, 12, 15-17) e a $\delta=44\text{ppm}$ (C10, 13 e 14). Os sinais referentes à ressonância do anel glicosídico, surgem a $\delta=73\text{ppm}$ (C2-5), a $\delta=61,5\text{ppm}$ (C6), e a $\delta=100\text{ppm}$ surge o sinal do carbono anomérico (C1). A $\delta=157\text{ppm}$ surge o sinal referente à ressonância do carbonilo do grupo uretana (C9). A $\delta=170\text{ppm}$ surge o sinal do carbonilo do grupo acetato (C7).

Verifica-se desta forma, que em ambos os casos analisados, é possível identificar sinais que demonstram que o material de base, o acetato de celulose, se encontra modificado através da reacção de formação de uma nova ligação uretana na sua estrutura.

3.2.7 – Análise Elementar

Neste trabalho, a AE permite avaliar as percentagens mássicas de C, O, H, N dos materiais preparados no decorrer deste trabalho. Esta avaliação poderá permitir verificar o grau de reticulação dos derivados de celulose com os diisocianatos.

Na Tabela seguinte (Tabela 3.4), são apresentados os valores calculados e os obtidos experimentalmente para os ésteres de celulose (AC e ABC) usados neste trabalho. Os valores foram calculados, tendo por base as fórmulas de estrutura apresentadas pelo fornecedor, tendo sido obtidos experimentalmente, valores percentuais aproximados.

Tabela 3.4 – Resultados obtidos por análise elementar para os derivados de celulose de partida.

Éster de Celulose	% N (p/p)	% C (p/p)	% H (p/p)	% S (p/p)	% O (p/p)
<i>ABC Calculado</i>	0	52,441	6,810	0	40,748
<i>ABC Experimental</i>	$\leq 100\text{ppm}$	52,148	7,000	$\leq 100\text{ppm}$	40,527
<i>AC Calculado</i>	0	49,560	5,645	0	44,796
<i>AC Experimental</i>	$\leq 100\text{ppm}$	48,085	6,304	$\leq 100\text{ppm}$	45,349

Os materiais preparados, tendo como base, uma percentagem de 20% de éster de celulose, e como base uma relação OH:DI de 1:1, o que representa que por cada grupo hidroxilo não derivatizado, em cada duas unidades monoméricas do éster de celulose, irá haver um diisocianato correspondente.

Os cálculos realizados para a determinação das percentagens de C, H, O, N nos vários materiais preparados, foram feitos num intervalo definido, tendo como base a fórmula empírica obtida a partir do fornecedor, e considerando também que o mínimo de derivatização é obtido, quando para cada estrutura monomérica (definida pela fórmula de estrutura) apenas um dos grupos OH livres reage com um dos grupos isocianato disponíveis. Para o cálculo do máximo, considera-se que um grupo hidroxilo de cada unidade glicosídica, reage com um dos grupos isocianato disponíveis.

Para o caso do AC, a fórmula empírica fornecida, esta contém aproximadamente 4 unidades glicosídicas, enquanto que a fórmula empírica fornecida para o ABC, contempla aproximadamente 8 unidades glicosídicas.

Tabela 3.5 – Resultados obtidos por análise elementar para os materiais resultantes da reacção entre os ésteres de celulose (a 20%) e os diisocianatos em estudo.

Amostra		% N (p/p)	% C (p/p)	% H (p/p)	% S (p/p)	% O (p/p)
AC_IPDI	<i>Mínimo calculado</i>	3,217	53,330	6,266	$\leq 100\text{ppm}$	37,295
	<i>Máximo calculado</i>	7,148	58,226	7,073	$\leq 100\text{ppm}$	27,554
	<i>Experimental</i>	4,695	54,708	7,913	0	32,749
AC_MDI	<i>Mínimo calculado</i>	3,016	55,601	5,210	$\leq 100\text{ppm}$	36,174
	<i>Máximo calculado</i>	6,671	62,927	4,681	$\leq 100\text{ppm}$	25,721
	<i>Experimental</i>	3,814	55,292	5,220	0	35,945
ABC_IPDI	<i>Mínimo calculado</i>	1,305	53,723	6,951	$\leq 100\text{ppm}$	38,021
	<i>Máximo calculado</i>	6,053	58,394	7,460	$\leq 100\text{ppm}$	28,092
	<i>Experimental</i>	4,369	57,014	8,153	0	30,930
ABC_MDI	<i>Mínimo calculado</i>	1,288	54,689	6,990	$\leq 100\text{ppm}$	37,532
	<i>Máximo calculado</i>	6,708	62,410	5,392	$\leq 100\text{ppm}$	26,491
	<i>Experimental</i>	2,159	56,623	7,031	0	34,913

Através da análise da Tabela 3.5, comparativamente com a Tabela 3.4, verifica-se que nos materiais finais se tem uma percentagem bastante significativa de azoto na composição química do material. Este elemento provém do reagente contendo grupos isocianato. Desta forma, verifica-se que, tal como havia sido dito na análise de FTIR, que a reacção entre os grupos OH e isocianato ocorre, ficando este derivado isocianato, possivelmente ligado através de ligação uretana à cadeia do éster de celulose.

Nos casos em que se tem a adição de água ao sistema, é necessário entrar em linha de conta, com outras variáveis. A água vai reagir com os grupos isocianato que estejam livres, isto é, que não tenham reagido com os grupos hidroxilo. Assim, ir-se-á formar um ácido carbâmico, que se decompõe, levando à formação de um terminal amina, e à descarboxilação ($\text{CO}_{2(g)}$). Dada a complexidade do sistema em causa, e não é possível afirmar com certeza de que forma as reacções processam, para ter um conhecimento efectivo da estrutura química do material final.

Neste caso, para a obtenção dos valores calculados, teria que se considerar que ocorre reacção entre 2 grupos terminais, um amina (obtido após descarboxilação) e um

isocianato (quer seja um já ligado pela outra extremidade à cadeia polimérica do éster de celulose, quer seja um diisocianato não ligado covalentemente à cadeia polimérica, e que esteja livre na estrutura), formando-se uma ligação ureia.

Na Tabela 3.6, estão apenas os resultados experimentais para os sistemas reaccionais, após adição de água ao meio reaccional.

Tabela 3.6 - Resultados obtidos por análise elementar para os materiais resultantes da reacção entre os ésteres de celulose (a 20%) e o MDI, após adição de água.

Amostra		% N (p/p)	% C (p/p)	% H (p/p)	% S (p/p)	% O (p/p)
ABC_IPDI_H ₂ O	<i>Experimental</i>	4,263	56,946	8,393	≤ 100ppm	30,913
AC_IPDI_H ₂ O	<i>Experimental</i>	3,494	53,938	7,934	≤ 100ppm	34,107
ABC_MDI_H ₂ O	<i>Experimental</i>	2,457	55,968	2,278	≤ 100ppm	33,733
AC_MDI_H ₂ O	<i>Experimental</i>	3,281	56,499	6,494	≤ 100ppm	33,529

Verifica-se que, comparando a Tabela 3.5 e Tabela 3.6, que após a reacção com água, não há alterações significativas das percentagens dos elementos, sendo que estas encaixam nos intervalos de percentagem elementar, calculados para as reacções não contendo água no sistema (Tabela 3.5). Apesar de ter sido possível observar a expansão do material, e a libertação de; o facto de as amostras terem sido sujeitas a um processo de lavagem e secagem, não anula a possibilidade de o aparelho detectar também CO₂. Contudo, esta diferença não significativa na percentagem dos elementos nas amostras, poderá estar também relacionada com razão entre a perda de massa possível comparativamente ao tamanho das cadeias.

Na Tabela 3.7 apresenta-se ainda, os valores obtidos através da análise elementar às amostras contendo apenas 10% de éster de celulose (AC e ABC), e uma relação de 1OH:2DI.

Tabela 3.7 - Resultados obtidos por análise elementar para os materiais resultantes da reacção entre os ésteres de celulose (a 10%) e o MDI.

Amostra		% N (p/p)	% C (p/p)	% H (p/p)	% S (p/p)	% O (p/p)
AC_MDI	<i>Experimental</i>	6,599	60,879	6,726	≤ 100ppm	25,919
AC_MDI_H ₂ O	<i>Experimental</i>	5,343	61,344	6,705	≤ 100ppm	26,633
ABC_MDI	<i>Experimental</i>	5,230	63,025	7,026	≤ 100ppm	24,534
ABC_MDI_H ₂ O	<i>Experimental</i>	5,886	64,769	6,935	≤ 100ppm	22,576

Neste caso, é possível observar um aumento significativo das percentagens globais, nomeadamente na percentagem de azoto. Esta observação vai de encontro ao facto de que nestes materiais ter sido adicionada uma quantidade superior de diisocianato, cujo produto reaccional irá ser detectado.

3.2.8 – Porosimetria de Intrusão de Mercúrio

A porosidade dos materiais preparados através da reacção de reticulação dos ésteres de celulose com os diisocianatos em estudo foi avaliada.

Os resultados obtidos, em termos de porosidade (P), densidade aparente do sólido (D), volume dos poros (V_p), área total dos poros (A_p) e média do diâmetro dos poros (D_p) estão apresentados na tabela seguinte (Tabela 3.8) para o caso dos materiais preparados com 20% de éster de celulose.

Tabela 3.8 - Resultados obtidos, em termos de porosidade (P), densidade aparente do sólido (D), volume dos poros (V_p), área total dos poros (A_p) e média do diâmetro dos poros (D_p) para as várias amostras preparadas com 20% de éster de celulose.

Amostra	A_p / (m ² /g)	D_p / (μm)	V_p / (mL/g)	D / (g/mL)	P
AC20_IPDI	10,983	0,0148	0,0171	1,2012	4,8913%
AC20_IPDI_H ₂ O	19,301	0,0549	87,073	1,3123	25,8025%
AC20_MDI	13,859	0,0382	83,4278	1,1272	14,9289%
AC20_MDI_H ₂ O	25,448	0,0749	91,2854	0,7866	37,4598%
ABC20_IPDI	58,820	0,0181	0,0216	0,9216	24,5299%
ABC20_IPDI_H ₂ O	63,956	0,0248	0,0293	0,8048	31,9038%
ABC20_MDI	48,681	0,0261	0,0377	0,9223	29,3421%
ABC20_MDI_H ₂ O	61,103	0,0720	82,4912	0,5153	56,6980%

Através da análise da Tabela 3.8, verifica-se que a adição de água ao sistema reaccional aumenta significativamente a porosidade dos materiais obtidos (*Porosidade de AC20_IPDI: 4,89% e AC20_IPDI_H₂O: 25,80%*). Com ambos os ésteres de celulose, obtém-se através de reacção com o diisocianato aromático, os materiais que apresentam valores de porosidade superiores, relativamente aos análogos preparados com o diisocianato alifático (*Porosidade de AC20_MDI: 14,93% e AC20_IPDI: 4,89%, ABC20_MDI: 29,34% e ABC20_IPDI: 24,52%*).

O volume dos poros aumenta significativamente quando a água é adicionada ao meio reaccional. Este facto demonstra que a água funciona efectivamente como um agente expensor do material.

Verifica-se também que a densidade dos materiais, AC e ABC, aumenta com a reacção com o IPDI_H2O, enquanto que diminui quando se trata da reacção levada a cabo com o MDI.

Avaliou-se também a influência na porosidade, da diminuição do teor do éster de celulose na mistura reaccional, tendo sido preparados materiais contendo 10% de AC e ABC respectivamente. Dado que havia sido verificado, que o diisocianato aromático promovia uma maior porosidade relativamente ao alifático, a influência da diminuição do teor de éster de celulose na mistura reaccional foi avaliada para os materiais obtidos através da reacção com o MDI. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Resultados obtidos, em termos de porosidade (P), densidade aparente do sólido (D), volume dos poros (V_p), área total dos poros (A_p) e média do diâmetro dos poros (D_p) para as várias amostras preparadas com 10% de AC e ABC.

Amostra	A_p / (m ² /g)	D_p / (μm)	V_p / (mL/g)	D / (g/mL)	P
AC10_MDI	12,010	0,1634	6,9573	0,9872	18,4400%
AC10_MDI_H2O	23,282	0,2834	140,4998	0,3481	57,4195%
ABC10_MDI	13,282	0,0195	0,0245	1,1675	7,5627%
ABC10_MDI_H2O	59,738	0,0482	12,2525	0,6462	46,4994%

Pela análise da Tabela 3.9, verifica-se que no caso em que se usa uma menor quantidade de éster de celulose no meio reaccional, a porosidade dos materiais é incrementada com a adição de água ao sistema reaccional.

Comparando os valores de porosidade obtidos para os materiais preparados a partir dos ésteres de celulose com os diisocianatos aromáticos, usando 10% de éster de celulose e 20% de éster de celulose na mistura reaccional, foi construída a Tabela 3.10.

Tabela 3.10- Porosidade dos materiais obtidos através da reacção de diisocianatos aromáticos com ésteres de celulose a 10% e 20%(m/m).

Amostra	Éster de celulose a 20%	Éster de celulose a 10%
AC_MDI	14,9289%	18,4400%
AC_MDI_H ₂ O	37,4598%	57,4195%
ABC_MDI	29,3421%	7,5627%
ABC_MDI_H ₂ O	56,6980%	46,4994%

Analisando a Tabela 3.10, verifica-se que a porosidade dos materiais de base AC, preparados a partir de diisocianatos aromáticos, aumenta com a diminuição do teor do AC em conjunto com a adição de água. Quando não há adição de água ao sistema, há uma diminuição da porosidade quando se usa o MDI como agente reticulante. No caso dos materiais de base ABC, verifica-se que quando se usa o MDI com o ABC a 10%, a porosidade diminui quer com a diminuição da concentração e com a adição de água ao sistema.

3.2.9 – Microscopia Electrónica de Varrimento

Neste trabalho, a técnica de SEM permitiu visualizar as amostras de materiais preparados, e observar a sua morfologia e porosidade. Desta forma, foram analisadas as amostras preparadas (diferentes derivados de celulose, diferentes diisocianatos e influência da adição de água ao sistema). As ampliações usadas neste estudo foram 500x e 3500x.

A influência da concentração de éster de celulose, relativamente à quantidade de diisocianato usado foi avaliada. Dos materiais preparados, de base AC e ABC a 10 e 20% quer com o diisocianato aromático, quer com o alifático, encontram-se na Figura 3.8, imagens de SEM dos produtos de reacção de AC e ABC com MDI.

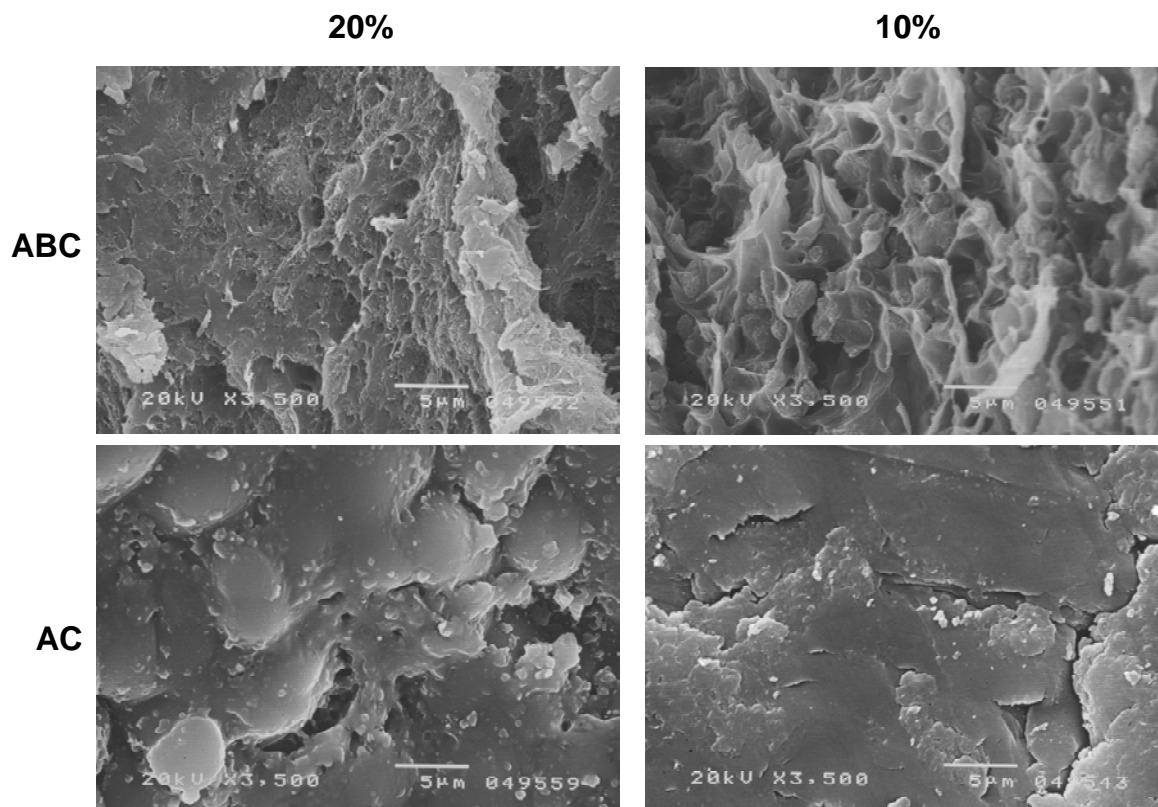


Figura 3.8 – Imagens de SEM, a uma ampliação de 3500x, dos produtos reaccionais dos ésteres de celulose ABC e AC com MDI usando diferentes concentrações (10 e 20%) do éster de celulose.

Pela observação da Figura 3.8, verifica-se que, o aumento da concentração do éster de celulose, leva a que o material fique com um aspecto mais de “gel”. Os materiais obtidos com o ABC apresentam uma estrutura mais aberta, comparativamente aos análogos, obtidos com o AC.

Na Figura 3.9 são apresentadas imagens de materiais preparados a partir de ABC e AC (a 10%) com MDI aos quais foi adicionada água à mistura reaccional, antes do final da reacção do éster de celulose com o diisocianato. Neste conjunto de imagens é possível verificar a influência da adição de água à mistura reaccional: a água funciona como agente de expansão, tornando o material final obtido mais poroso.

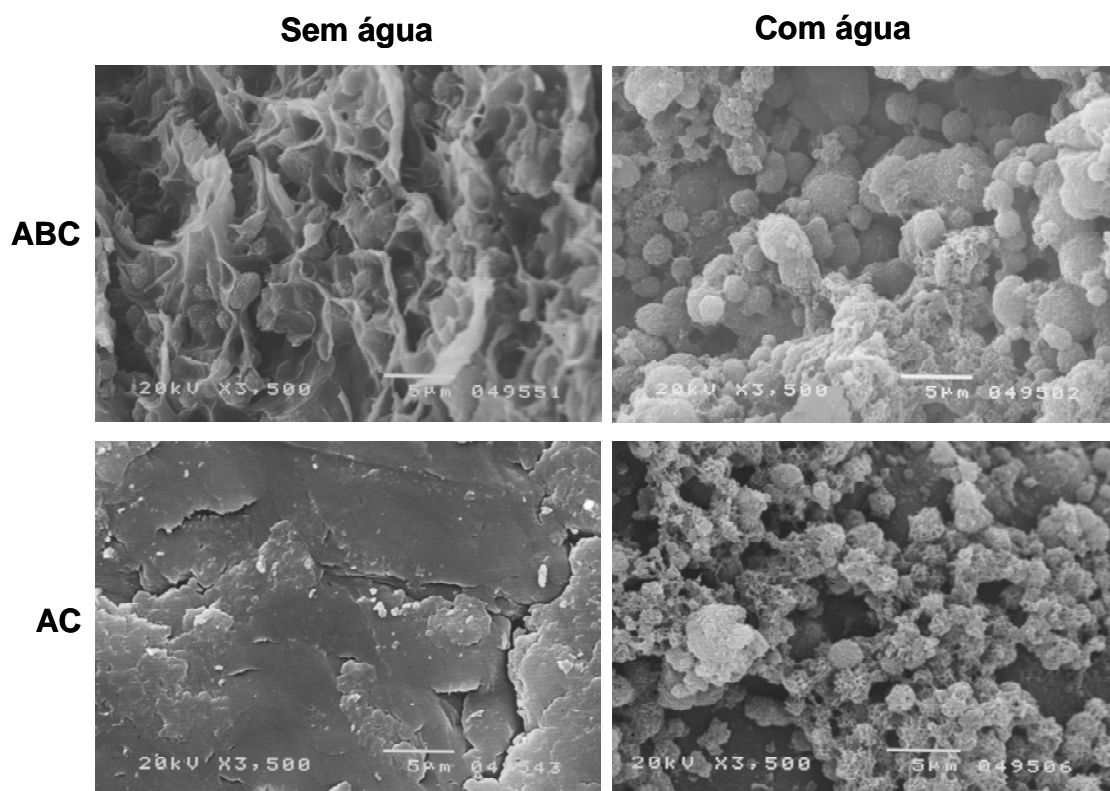


Figura 3.9 – Comparação através de imagens de SEM a uma ampliação de 3500x, dos produtos reaccionais dos ésteres de celulose ABC e AC (a 10%), com MDI, usando, ou não água como agente de expansão.

Analogamente ao que se verifica na reacção dos ésteres de celulose com o MDI, o aumento da porosidade do material final após a adição de água ao sistema reaccional também se verifica nos materiais preparados usando o diisocianato alifático IPDI. Este facto pode ser observado na Figura 3.10.

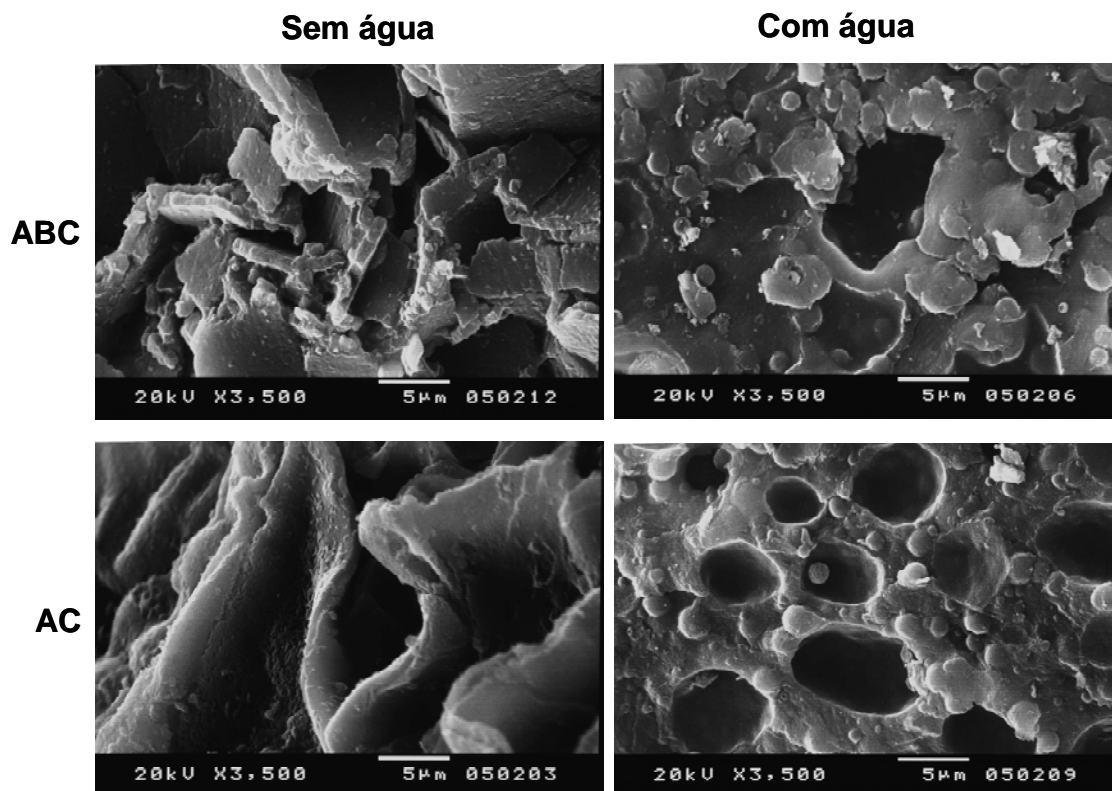


Figura 3.10 – Comparação através de imagens de SEM a uma ampliação de 3500x, dos produtos reaccionais dos ésteres de celulose ABC e AC (a 10%), com IPDI, usando, ou não água como agente de expansão.

O facto de o material se ter tornado mais poroso, como se constatou pelas imagens obtidas para os materiais com e sem adição de água ao sistema reaccional, vai de encontro aos resultados obtido através da análise de porosimetria seguidamente discutidos. Isto é, que a adição de água ao sistema realmente o expande, tornando-o mais poroso. Este factor vai assim aumentar a área do material disponível para interagir com o meio. Assim, é de esperar que, tal como foi verificado em 3.2.2 e 3.2.3, que as amostras obtidas através de adição de água ao sistema reaccional apresentem valores de capacidade de absorção de água e adsorção de água mais elevados, relativamente às análogas sem água.

Na Figura 3.11, é apresentada a comparação entre os agentes de reticulação, aromático (MDI) e alifático (IPDI), no que respeita à sua influência na morfologia final do material obtido para o caso dos ésteres de celulose ABC e AC. Para os dois ésteres as observações são análogas, pelo que aqui apresentam-se apenas as imagens referentes ao ABC.

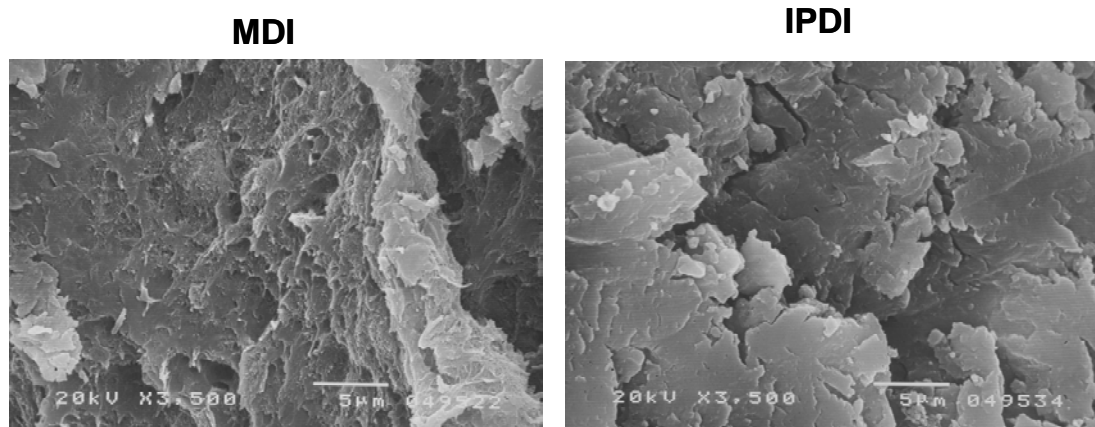


Figura 3.11 - Comparação através de imagens de SEM a uma ampliação de 3500x, dos produtos reaccionais do éster de celulose ABC (a 20%), com os dois diisocianatos estudados.

Quer para o AC, quer Para o ABC, a 10 ou 20%, verificou-se que o uso do diisocianato aromático (MDI) leva à formação de uma estrutura mais aberta, enquanto que o uso do diisocianato alifático (IPDI), leva à obtenção de uma estrutura mais fechada, com um aspecto de “gel”. Este facto corrobora o que foi verificado através da análise de porosimetria, isto é, que os materiais obtidos através do uso do diisocianato aromático têm densidade menor do que os obtidos com o alifático.

3.2.10 – Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica analítica experimental, utilizada na avaliação de propriedades físicas de materiais, nomeadamente a temperatura de transição vítrea, de fusão e de cristalização, as entalpias de fusão e de cristalização e o grau de cristalinidade. Esta análise permite conhecer o comportamento térmico dos materiais, quando estes são sujeitos a um aquecimento gradual. Os gráficos obtidos representam a variação de energia (Q/T) entre a amostra e a referência, sendo que esta se mantém inalterada durante todo o processo, no intervalo de temperaturas pré-definidas.

Esta análise térmica é feita em função do comportamento do material quando é submetido a variações controladas de temperatura, sendo representado graficamente num termograma (Riga, *et al.*, 2003 e Hatakeyama, *et al.*, 2003).

De uma maneira geral, pode dizer-se que, na curva que representa um termograma (Figura 3.12), após o início do aquecimento da amostra, surge a temperatura de transição vítrea (T_g), dada pelo ponto de inflexão da curva que a define - A. Seguidamente, surge um

pico exotérmico - B, correspondente à Temperatura de cristalização (T_c), e um pico endotérmico - C, correspondente à Temperatura de fusão (T_m). O pico exotérmico seguinte - D, corresponde à reticulação do material, que, continuando a aquecer a amostra, leva ao aparecimento de degradação - E (Riga, *et al.*, 2003 e Gabbott, *et al.*, 2008).

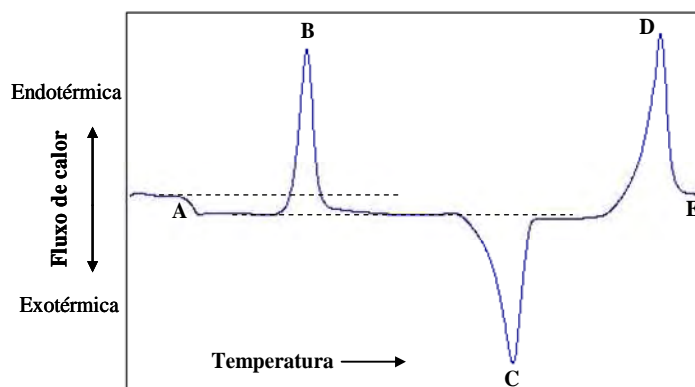


Figura 3.12 – Termograma genérico de DSC.

Na prática, e de uma maneira geral, um termograma não apresenta tantas variações (Figura 3.13). Na verdade, é possível obter informação sobre a T_g (dada pelo valor de temperatura do ponto de inflexão da curva), a T_m (dada pelo valor mínimo do pico de fusão), a entalpia de fusão ΔH_m (dada pelo valor da área da curva de fusão a dividir pela massa da amostra) e a temperatura, a partir da qual, a amostra degrada (dada pela curva final do termograma).

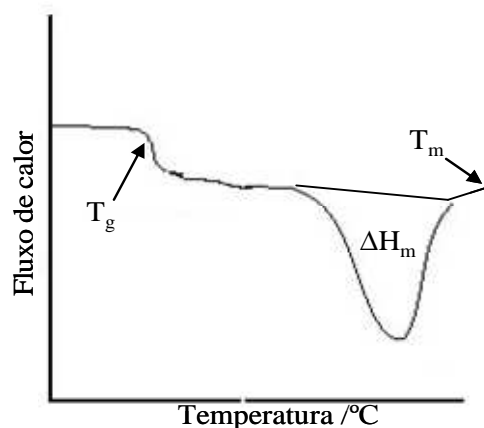


Figura 3.13 – Curva de DSC simplificada.

Foram traçadas as curvas termoanalíticas (DSC), para os vários materiais preparados e para os ésteres de celulose de partida, na gama de temperaturas 25-500°C.

Nos gráficos obtidos dos materiais finais, é notória a inexistência de fenómenos térmicos na gama de temperaturas que antecede os 200°C, sendo estes termicamente

estáveis até esta temperatura. A partir desta temperatura, e até aos 500°C, é possível observar a existência de fenómenos de degradação.

Verificou-se através da observação das figuras seguintes (Figura 3.14 e Figura 3.15) que, na gama de temperaturas dos 275-350°C, existe a repetição de um padrão de degradação tipificado distinto, para os materiais que foram preparados com um diisocianato aromático (MDI), e para os materiais preparados com o diisocianato alifático (IPDI). Este facto, sugere-nos que seja a modificação que ocorreu na estrutura do material, modificação por reticulação das cadeias do éster de celulose, que origina esta variação no comportamento térmico.

Verifica-se também que a degradação do material é feito de uma forma sequencial, sendo possível distinguir a quebra de ligações mais fracas termicamente a 275-325°C e depois a 325-350°C a quebra de um outro tipo de ligações, que são termicamente mais estáveis. Segundo Lapprand *e seus colaboradores*, a estabilidade térmica das ligações uretana formadas dependem do tipo de substituintes que formam a ligação uretana. Assim, verificou que grupos uretana do tipo *alquil-NH-CO-O-Alquil* têm uma estabilidade térmica acima dos 250°C, enquanto que grupos uretana do tipo *aril-NH-CO-O-Alquil* têm uma estabilidade térmica inferior, aproximadamente de 200°C (Lappard, *et al.*, 2005).

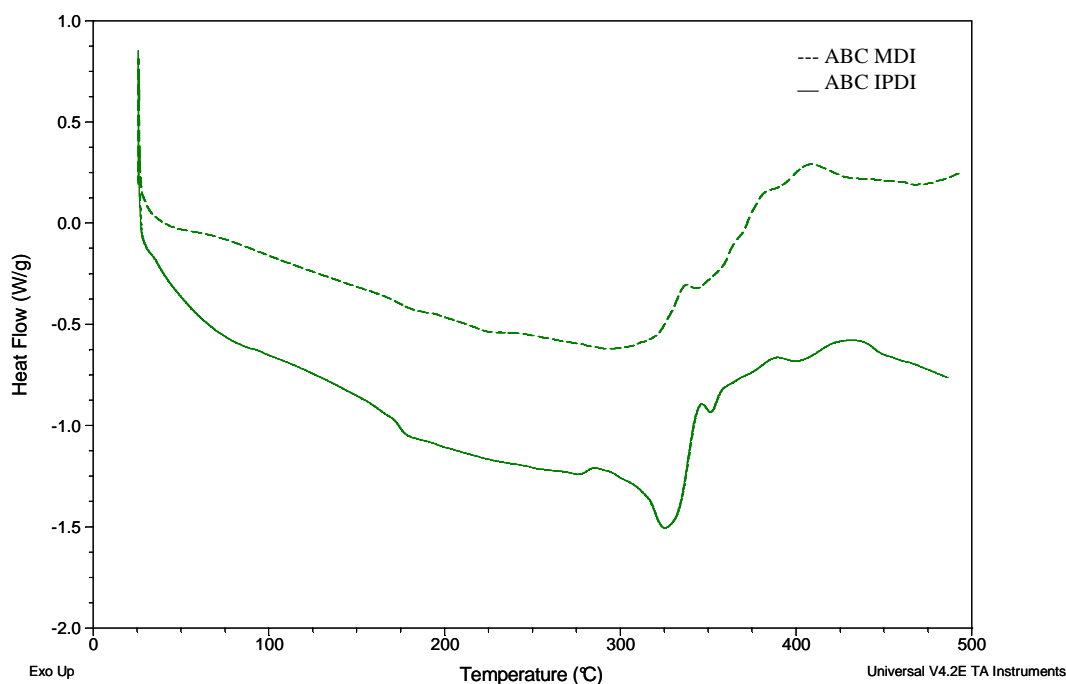


Figura 3.14 – Sobreposição das curvas termoanalíticas referentes aos materiais de acetato butirato de celulose reticulados com os diisocianatos.

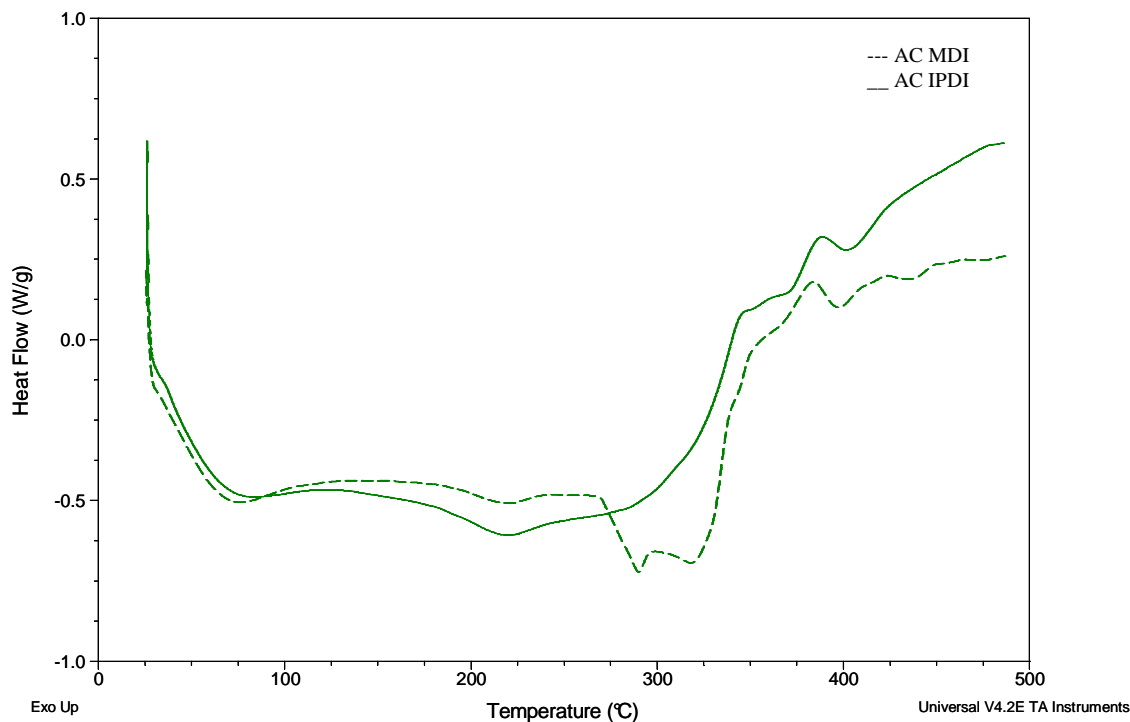


Figura 3.15 – Sobreposição das curvas termoanalíticas referentes aos materiais de acetato de celulose reticulados com os diisocianatos.

O acetato de celulose, segundo Mohanty *e seus colaboradores*, apresenta um pico de fusão, a $T=233^{\circ}\text{C}$, ao qual se segue a sua degradação. Esta transição é visível na Figura 3.15. (Mohanty, *et al.*, 2003).

3.2.10 – Análise Térmica Dinâmico – Mecânica

Esta técnica permite obter informação, com elevado grau de precisão, sobre as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais, quando estes são sujeitos a uma força sinusoidal. A variável medida nesta técnica, é a deformação resultante na amostra do aquecimento gradual num programa de temperatura controlado. A força aplicada depende do tipo de material e da geometria da amostra e permite detectar pequenas variações no comportamento mecânico e térmico do material (Canevarolo, *et al.*, 2004 e Duncan, *et al.*, 2008).

Através desta análise é possível conhecer as transições dependentes da frequência aplicada, que podem ocorrer no material, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f). A T_g representa o valor de temperatura para o qual as cadeias poliméricas adquirem energia suficiente para vencer a barreira energética à movimentação das suas cadeias, e não existe em materiais reticulados. A T_f diz respeito a transições secundárias de relaxação da cadeia polimérica, e existe para materiais semi-cristalinos.

A análise de DMTA quer dos ésteres de celulose de partida, quer dos materiais obtidos após reacção com os diisocianatos, foi realizada tendo em vista a avaliação do comportamento térmico dos materiais preparados, nomeadamente na determinação de transições dependentes da frequência, como é o caso da temperatura de transição vítrea. Segundo Hatakeyama, *e seus colaboradores*, a celulose, com o aumento do grau de substituição tende a baixar o seu valor de temperatura de transição vítrea. Desta forma, no caso da não derivatização da cadeia, este tipo de transição não se verifica pois o material degrada antes que ocorra, devido às enormes forças coesivas existentes. Estas forças intra e intermoleculares, podem ser minimizadas através da derivatização do material. No caso da derivatização através de formação de ésteres de celulose, é possível encontrar valores de T_g de referência, conforme o grau de substituição (Tabela 3.11). (Hatakeyama, *et al.*, 2004)

Tabela 3.11 – Valores tabelados para a temperatura de transição vítrea de acetato de celulose, com vários graus de derivatização (Hatakeyama, *et al.*, 2004).

Grau de Substituição	T_g /°C
0,49	240
1,75	217
2,46	199

A análise de DMTA realizada aos ésteres de celulose de partida, permitiram verificar que estes apresentam valores de T_g elevados, nomeadamente $T_g(\text{AC}) = 208^\circ\text{C}$ e $T_g(\text{ABC})=178^\circ\text{C}$, uma vez que é possível observar dois picos, desfasados em função da frequência (1 e 10Hz), para estas zonas (Figura 3.16).

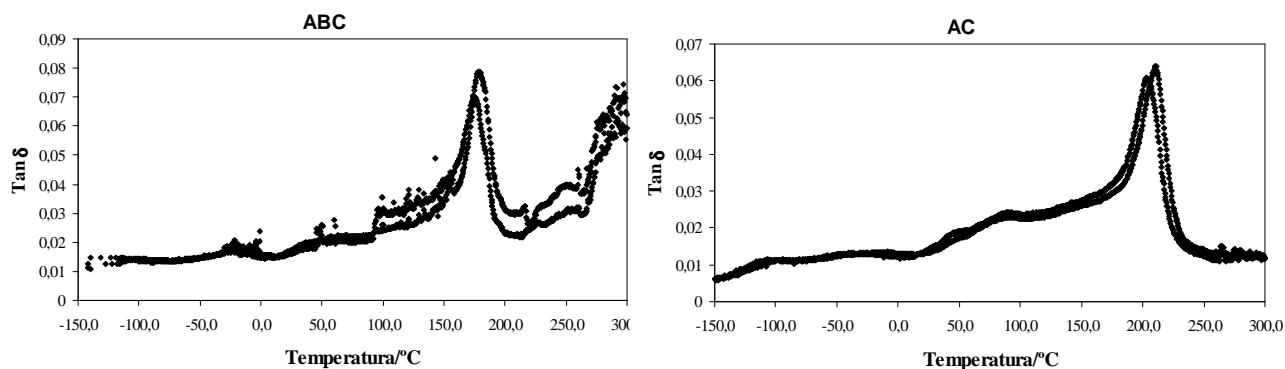


Figura 3.16 – Representação gráfica da $\tan \delta$ em função da temperatura em modo de multifrequência (1, 10Hz) para os ésteres de celulose de partida.

Foram também testados os materiais finais, após a reacção com os diisocianatos na presença de água, tendo-se verificado em todos os casos a alteração do comportamento térmico dos materiais. As considerações mais importantes que se verificaram foram o achatamento do pico referente à T_g dos ésteres de base (alargamento da zona de temperaturas onde ocorre transição), sendo que o desfasamento observado para diferentes frequências não é tão notório (exemplo na Figura 3.17). Este facto poderá evidenciar uma possível reticulação nos sistemas celulósicos, facto que iria de encontro ao objectivo proposto neste trabalho. Apesar de as análises terem sido realizadas apenas até aos 300°C, é possível verificar também que próximo desta temperatura já começa a observar-se degradação do material. Esta degradação não era visível no caso do AC de partida, podendo dever-se à degradação da fracção correspondente ao diisocianato ou à degradação devido à diminuição de mobilidade da cadeia principal.

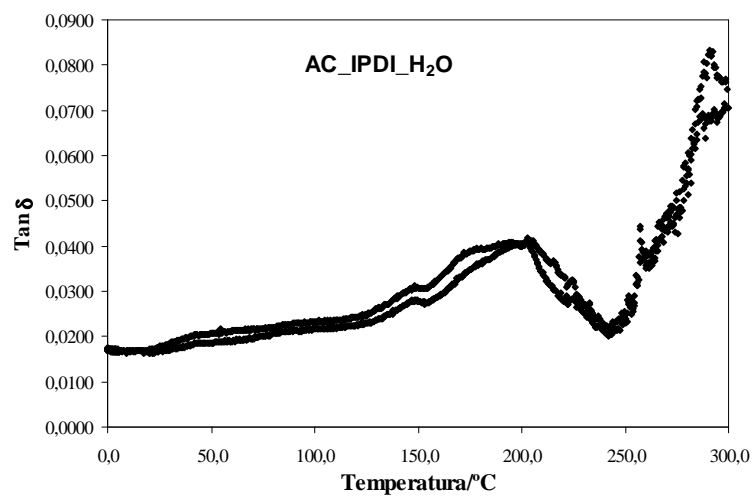


Figura 3.17 - Representação gráfica da Tan δ em função da temperatura em modo de multifrequência (1, 10Hz) para a amostra AC_IPDI_H₂O preparada.

CONCLUSÕES

Com este trabalho, foi possível preparar novos materiais de base celulose, através de reacção entre ésteres de celulose (ABC e AC) com diisocianato alifático (IPDI) e aromático (MDI). Esta reacção originou a formação de novas ligações, do tipo uretana. As amostras foram caracterizadas por determinação da sua porosidade final. Estudou-se a influência da adição de água ao sistema reaccional, tendo-se obtido sempre materiais porosos.

Verificou-se que a com o diisocianato aromático (MDI), a reacção é mais rápida do que com o alifático (IPDI), mais concretamente, a reacção com o IPDI demora entre 15-24h e com o MDI demora apenas entre 25-50 minutos. Verificou-se também que com o aumento da concentração da solução de éster de celulose, a reacção é mais rápida.

Os materiais preparados foram testados quanto á sua solubilidade numa série de solventes, não tendo sido possível dissolvê-los, nomeadamente no solvente do éster de celulose original. Este facto sugere que o material esteja modificado através de reticulação.

Após a reacção, os materiais foram submetidos a análise por FTIR-ATR e análise elementar, tendo-se confirmado desta forma, o desaparecimento da vibração do grupo isocianato, que leva a concluir que tenha reagido com os grupos OH do éster de celulose, formando uma nova ligação, do tipo uretana. Esta ligação foi também confirmada através do aparecimento no espectro das suas vibrações.

A análise de RMN dos materiais finais, permitiu identificar os sinais referentes aos materiais de partida, e à nova ligação uretana formada. Desta forma é possível comprovar que a reacção entre o OH do éster de celulose e grupo isocianato ocorreu, havendo assim formação de uma nova ligação uretana, ao longo da cadeia. Contudo, não foi possível quantificar o grau de extensão da reacção, uma vez que não foi feita a integração dos sinais.

A análise elementar permitiu uma análise quantitativa da constituição dos materiais preparados, tendo-se verificado uma conformidade dos valores obtidos experimentalmente, relativamente aos valores calculados, considerando que a modificação dos materiais ocorre. Assim, comprovou-se que os materiais estão modificados.

A avaliação das propriedades hidrofílicas dos materiais preparados permitiu constatar que os materiais finais são mais hidrofóbicos que o padrão (éster de celulose não modificado), sendo o seu carácter hidrofílico incrementado, com o aumento da área superficial do material, isto é, com o aumento da porosidade destes. Os ésteres modificados com o MDI são mais hidrofóbicos que os ésteres modificados com IPDI.

A análise de SEM e de Porosimetria de intrusão de mercúrio, permitiu verificar a morfologia e topografia dos vários tipos de materiais preparados, tendo-se determinado a porosidade e densidade dos materiais, bem como a influência da presença de água nas propriedades finais. A reacção dos ésteres de celulose com os diisocianatos IPDI e MDI, na presença de água no sistema reaccional, levou á formação de materiais menos densos e com uma maior percentagem de porosidade no caso do MDI, e de maior densidade no caso do IPDI. Esta densidade reflecte-se no baixo valor de tamanho de poros exibido na estrutura final.

A adição de água ao sistema leva à ocorrência de reacções paralelas, de formação de ligações ureia na estrutura e libertação de CO₂, levando á expansão do material e aumento da porosidade.

Os materiais obtidos por reacção com o diisocianato aromático MDI apresentam coloração amarela, bastante intensa, conferida pelo diisocianato de partida. Este facto poderá afectar a performance estética do material final, e a série de possíveis aplicações posteriormente encontradas. Por outro lado, os materiais obtidos com o IPDI, ficam com cor branca.

A análise térmica efectuada não permite, por si só, tirar conclusões significativas no que respeita ao comportamento térmico do material, apenas que o material inicial se encontra modificado, pois o comportamento térmico dos ésteres de celulose antes e depois da modificação é diferente, e que apresenta resistência a temperaturas até cerca de 200°C, sem começar a degradar.

No que respeita à continuidade deste trabalho, existem optimizações que poderão ser levadas a cabo de forma a valorizar este trabalho, com vista a uma aplicação efectiva no âmbito das poliuretanas rígidas.

Nomeadamente, proceder à caracterização térmica mais detalhada dos materiais, de forma a ter um conhecimento do comportamento térmico destes, nomeadamente recorrendo a análise termogravimétrica, que permitiria conhecer os vários estados de clivagem e perda de massa do material.

E também proceder a uma avaliação mais detalhada das propriedades mecânicas do material, através da realização de ensaios mecânicos de tracção e esforço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(Adebajo, *et al.*, 2003), Adebajo, M. O., Frost, R. L., Klopogge, J. T., Carmony, O., Kokot, S., “*porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties*”, *Journal of porous Materials*, 2003, 10, 159-170;

(Anderson, *et al.*, 2000), Anderson, M. L., Stroud, R. M., Morris, C. A., Merzbacher, C. I., Rolison, D. R., “*Tailoring advanced nanoscale materials through synthesis of composite aerogel architectures*”, *Advanced Engineering Materials*, 2000, 8, 481-488;

(Ahrenstedt, *et al.*, 2007), Ahrenstedt, N. L., “*Surface modification of cellulose materials – From wood pulps to artificial blood vessels*”, *Tese de Doctoramento*, School of Biotechnology of the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2007, 9-13;

(Bai, *et al.*, 2006), Bai, Y.-X., Li, Y.-F., “*Preparation and characterization of crosslinked porous cellulose beads*”, *Carbohydrate Polymers*, 2006, 64, 402-407;

(Banik, *et al.*, 2009), Banik, I., Sain, M. M., “*Water-blown soy poliols based polyurethane foams modified by cellulosic materials obtained from different sources*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112, 1974-1987;

(Barikani, *et al.*, 2007), Barikani, M., Mohammadi, M., “*Synthesis and characterization of starch-modified polyurethane*”, *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68, 773–780;

(Barton, *et al.*, 1999), Barton, T. J., Bull, L. M., Klemmer, W. G., Loy, D. A., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P. A. Pez, G., Scherer, G. W., Vartuli, J. C., Yaghi, O. M., “*Tailored Porous Materials*”, *Chemical Materials*, 1999, 11, 2633-2656;

(Bordado, *et al.*, 2004), Bordado, J. C., Gil, M. H., Ferreira, P., Clara, M. N., 2004, “*Síntese de poliuretanos. Aplicações*”, in *Química de polímeros*, Imprensa da Universidade de Coimbra, cap. II-2, 35-629;

(Carey, *et al.*, 2000), Carey, F. A., “*Organic Chemistry*”, Edição internacional, cap. 20, 4ª Edição, McGrawHill, 2000;

(Calvinho, 2007), Calvinho, P. C. N. F., “*Preparação e caracterização de adesivos de base uretana*”, *Tese de Doutoramento*, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2007;

(Chang, *et al.*, 2001), Chang, L.-C., Xue, Y., Hsieh, F.-H., “*Dynamic-mechanical study of water-blown rigid polyurethane foams with and without soy flour*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81, 2027-2035;

(Chen, *et al.*, 2002), Chen, W., Lu, F., Winfree, N., “*High-strain-rate compressive behaviour of a rigid polyurethane foam with various densities*”, *Experimental Mechanics*, 2002, 42, 65-73;

(Conjunto de imagens, 2008), Conjunto de imagens recolhidas em: www.esab.ipbeja.pt/museu/dadiva.htm, www.revele.com.ve/index.php?dep=cdch&idm=id3sub2, www.pousadajardimdoeden.com.br/.../80-Papiro.php, greeciantiga.org/img/out/i820.asp?prt=sim, (último acesso a 10/10/2008);

(Culin, *et al.*, 2004), Culin J., Andreis, M., Smit, I., Veksli, Z., Anzlovar, A., Zigon, M., “*Motional heterogeneity and phase separation of functionalized polyester polyurethanes*”, *European Polymer Journal*, 2004, 40, 1857-1866.

(Davis, 2002), Davis, M. E., “*Ordered porous materials for emerging applications*”, *Nature*, 2002, 417, 813-821;

(Desai, *et al.*, 2000), Desai, S., Thakore, I. M., Sarawade, B. D., Devi, S., “*Structure-property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker*”, *Polymer Engineering and Science*, 2000, 40, 1200-1210;

(Désilets, 2007), Désilets, S., Villeneuve, S., Laviolette, M., Auger, M., "¹³C-NMR Spectroscopy Study of Polyurethane Obtained from Azide Hydroxyl-Terminated Polymer Cured with Isophorone Diisocyanate (IPDI), *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 35, 2991–2998;

(Dorcheh, *et al.*, 2008), Dorcheh, A. S., Abbasi, M. H., "Review - Sílica aerogels; synthesis, properties and characterization", *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 199, 10-26;

(Duncan, 2008), Duncan, J., "Principals and applications of mechanical thermal analysis", chapter 4, in *Principles and applications of thermal analysis*, Edited by Paul Gabbott, Blackell Publishing, 2008;

(Fajula, *et al.*, 2005), Fajula, F., Galerneau, A., Di Renzo, "Advanced porous materials: New developments and emerging trends", *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 82, 227-239;

(Ferrer. *et al.*, 2008), Ferrer, M. C. C., Babb, D., Ryan, A. J., "Characterisation of polyurethane networks based on vegetable derived polyol", *Polymer*, 2008, 49, 3279-3287;

(Franco, *et al.*, 2001), Franco, P., Senso, A., Oliveros, L., Minguillón, C., "Covalently bonded polysaccharide derivatives as chiral stationary phases in high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, 2001, 906, 155-170;

(Figueiredo, *et al.*, 1989), Figueiredo, J. L., Ribeiro, F. R., "Catálise heterogénea", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987, capítulo 4, pp. 77-128;

(Fischer, *et al.*, 2006), Fischer, F., Regacci, A., Pirard, R., Berthon-Fabry, S., Achard, P., "Cellulose-based aerogels", *Polymer*, 2006, 47, 7636-7645;

(Gabbott, 2008), Gabbott, P., “*A Practical introduction to Differential Scanning Calorimetry*”, chapter 1 in *Principals and applications of thermal analysis*, Edited by Paul Gabbott, Blackell Publishing, 2008;

(Gregg, *et al.*, 1991), Gregg, S. J., Sing, K. S. W., “*Adsorption, surface area and porosity*”, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, New York, Second Edition, 1991, Cap. 1, pp 1-40;

(Hatakeyama, *et al.*, 2004), Hatakeyama, T., Hatakeyama, H., “*Thermal properties of green polymers and biocomposites*”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, USA, 2004;

(Heinze, 2006), Heinze, T. “*Carboxymethyl ethers of cellulose and starch – a review*”, *Химия растительного сырья*, 2006, 3-С, 13-29;

(Hoa, *et al.*, 2006), Hoa, M. L. K., Lu, M., Zhang, Y., “*Preparation of porous materials with ordered hole structure*”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 12, 9-23;

(Hoefner, *et al.*, 2008), Hoefner, S., Ratke, L., Milow, B., “*Synthesis and characterization of nanofibrillar cellulose aerogels*”, *Cellulose*, 2008, 15, 121-129;

(Hoenich, 2006), Hoenich, N., “*Cellulose for medical applications: Past, present and future*”, *BioResources*, 2006, 1, 270-280;

(Hou, *et al.*, 2003), Hou, Q., Grijpma, D. W., Feijen, J., “*Porous polymeric structures for tissue engineering prepared by a coagulation, compression moulding and salt leaching technique*”, *Biomaterials*, 2003, 24, 1937–1947.

(Hou, *et al.*, 2003), Hou, Q., Grijpma, D.W., Feijen, J., “*Preparation of interconnected highly porous polymeric structures by a replication and freeze-drying process*”, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2003, 67B, 732–740.

- (Hu, *et al.*, 1997), Hu, M., Hwang, J.-Y., Kurth, M., Hsieh, Y.-L., Shoemaker, C., Krochta, J., “*Polyurethane rigid foam derived from reduced sweet whey permeate*”, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 1997, 45, 4156-4161;
- (Hu, *et al.*, 2002) Hu, Y. H., Gao, Y., Wang, D. N., Hu, C. P., Zu, S., Vanoverloop, L., “*Rigid polyurethane foam prepared from a rape seed oil based polyol*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84, 591-597;
- (Husing, *et al.*, 1998), Husing, N., Schubert, U., “*Aerogels – Airy materials: Chemistry, structure and properties*”, *Angewandte Chemistry Edition*, 1998, 37, 22-45;
- (Klemm, *et al.*, 2005), Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P., Bohn, A., “*Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material*”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44, 3358-3393;
- (Kontturi, *et al.*, 2006), Kontturi, E., Tammelin, T., Osterberg M., “*Cellulose—model films and the fundamental approach*” *Chemical Society Reviews*, 2006, 35, 1287-1304;
- (Lee, *et al.*, 2005), Lee, L. J., Zeng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J., Xu, G., “*Polymer nanocomposite foams*”, *Composite Science and Technology*, 2005, 65, 2344-2363;
- (Leofanti, *et al.*, 1998), Leofanti, G., Padovan, M., Tozzala, G., Venturelli, B., “*Surface area and pore texture of catalysts*”, *Catalysis Today*, 1998, 41, 207-219;
- (Liu, *et al.*, 2004) “*Swelling behaviour of alginate–chitosan microcapsules prepared by external gelation or internal gelation technology*”, *Carbohydrate Polymers*, 2004, 56 459–464
- (Manual EA 1110 CHNS-O), Manual de funcionamento e utilização do aparelho de Análise elementar, P/N 317.082.10, pp.1-3;
- (Manual V1-R/V2-R), Manual do usuário do Viscosímetro, V1-L/V1-R/V2-L/V2-R, pp.1-21;

(Mohanty, *et al.*, 2003), Mohanty, A. K., Wibowo, A., Misra, M., Drzal, L. T., “*Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastic: Effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics*”, *Polymer Engineering and Science*, 2003, 43, 1151-1161;

(Muschler, *et al.*, 2004), Muschler, G. F., Nakamoto, C., Griffith, L. G., “*Engineering principles of clinical cell-based tissue engineering*”, *Journal of Bone and Joint Surgery*, 2004, 86, 1541-1558;

(Pavia, *et al.*, 1996), Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., “*Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry*”, chapter 2, 2nd Edition, Saunders Golden Sunburst Series, Harcourt Brace College Publishers, 1996, 14-95;

(Pierre, *et al.*, 2002), Pierre, A. C., Pajonk, G. M., “*Chemistry of aerogels and their applications*”, *Chemical Reviews*, 2002, 102, 4243-4265;

(Pinto, *et al.*, 2004), Pinto, M., L., Pires, J., Carvalho, A. P., Bordado, J. C. M., Carvalho, M. B., “*Synthesis and characterization of polyurethane foam matrices for the support of granular absorbent materials*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92, 2045-2053;

(Rezwan, *et al.*, K, 2006); Rezwan, K., Chen, Q. Z., Blaker, J. J., Boccaccini, A. R., “*Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering*”, *Biomaterials*, 2006, 27, 3413-3431;

(Riga, *et al.*, 2003), Riga, A. T., Pan, W-P., Cahoon, J., “*Methods to characterize the molecular organization of polymers - Thermal analysis*”, in “*Comprehensive desk reference of polymer characterization and analysis*”, Parte IV, American Chemical Society and Oxford University Press, 2003;

(Rivera-Armenta, *et al.*, 2004), Rivera-Armenta, J. L., Heinze, Th., Mendonza-Martínez, A. M., “*New polyurethane foams modified with cellulose derivatives*”, *European polymer Journal*, 2004, 40, 2803-2812;

- (Rochery, 2000), Rochery, M., Vroman, I. and Lam, T. M., “*Kinetic model for reaction of IPDI and macrodiols: Study on the relative reactivity of isocyanate groups*”, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2000, 37, 3, 259 — 275;
- (Rozman, *et al.*, 2003), Rozman, H. D., Ang, L. G., Tay, G. S., Abubakar, A., “*The Mechanical Properties of Rice Husk-Polyurethane Composites*”, *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, 2003, 42, 327–343;
- (Samir, *et al.*, M., 2006), Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Dufresne, A., “*Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field*” *Biomacromolecules*, 2006, 6, 612-626;
- (Sher, *et al.*, 2007), Sher, P., Ingavle, G., Ponrathnam, S., Pawar, A. P., “*Low density porous carrier based conceptual drug delivery system*”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 102 290–298;
- (Shirtcliffe, *et al.*, 2005), Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Newton, M. I., Perry, C.C., Roach, P., “*Porous materials show superhydrophobic to superhydrophilic switching*”, *Chemical. Communication*, 2005, 1, 3135–3137;
- (Sivak, *et al.*, 2008), Sivak, W., Pollack, I. F., Petoud S., Zamboni, W. C., Zhang, J., Beckman, E. J., “*Catalyst-dependent drug loading of LDI-glycerol polyurethane foams leads to differing controlled release profiles*”, *Acta Biomaterialia*, 2008, 4, 1263–1274;
- (Stevens, 1999), Stevens, M. P., “*Polymer Chemistry: an introduction*”, 3rd Edition, Oxford University Press, Oxford, 1999;
- (Stirna, *et al.*, 2006), Stirna, U., Sevastyanova, I., Misane, M., Cabulis, U., Beverte, I., “*Structure and properties of polyurethane foams obtained from rapeseed oil polyols*”, *Procedure Estonian Academic Science Chemistry*, 2006, 55, 101–110,
- (Tan, *et al.*, 2001), Tan, C., Fung, B. M., Newton, J. K., Vu, C., “*Organic aerogels with very high impact strength*”, *Advanced Materials*, 2001, 13, 644-646;

(Vilar, 2002), Vilar, W. D., “*Chemistry and Technology of Polyurethanes*”, 3ª Edição, 2002, Printed in Brazil, (online em: www.poliuretanos.com.br) (último acesso em 17/9/2008);

(Wei, *et al.*, 2008), Wei, G., Ma, X., “*Nanostructured biomaterials for regeneration*”, *Advanced Functional Materials*, 2008, 18, 1-15;

(Zatorski, *et al.*, 2008), Zatorski, W., Brzozowsky, Z. K., Kolbrechi, A., “*New developments in chemical modification of fire-safe rigid polyurethane foams*”, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, 2071-2076;

(Porosity Wikipedia, 2009), <http://en.wikipedia.org/wiki/Porosimetry> (acesso a 20/04/2009)